

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 237, Heft 1

19. März 1938

Beiträge zur Kenntnis des Calciumcyanides, insbesondere zur Umwandlung Calciumcyanid \rightleftharpoons Calciumcyanamid

Von GERD PETERSEN¹⁾ und H. HEINRICH FRANCK²⁾

Mit 12 Abbildungen im Text

A. Einleitung

Calciumcyanid findet nur in beschränktem Maße als Schädlingsbekämpfungsmittel Verwendung. Es wird aber vielfach als Zwischenprodukt zur Herstellung von Cyanalkalien benutzt, in diesem Falle aber nur in Form von „Schmelzcyanid“. Die Darstellung reinen Calciumcyanides bereitete lange Zeit große Schwierigkeiten. Infolge seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasser läßt sich Calciumcyanid nicht aus wäßriger Lösung erhalten. Es muß vielmehr aus möglichst wasserfreien Lösungen dargestellt werden. In flüssig ammoniakalischer Lösung fällt Calciumcyaniddiammoniakat infolge seiner Unlöslichkeit durch doppelte Umsetzung von Calciumnitrat und Ammoncyanid aus [H. H. FRANCK und C. FREITAG³⁾]. Nach Abpumpen des Ammoniaks im Hochvakuum erhält man das Calciumcyanid als weißes Pulver. Nach Angaben von H. H. FRANCK und C. FREITAG ist zur Fällung ein möglichst wasserfreies Ammoniak zu benutzen, während nach einem amerikanischen Patent von POINDEXTER⁴⁾ ein Wassergehalt bis zu 15% die Ausbeute nicht sehr herabsetzt. Ferner gelangt man zu demselben Produkt durch Überleiten von Ammoniak und Blausäure über Calciumhydroxyd⁵⁾. Eine noch höher blausäurehaltige Verbindung bekommt man durch Einwirkung von flüssiger Blausäure auf Calciumcarbid

¹⁾ D 83.

²⁾ Wir sind Herrn Dr. M. A. BREDIG für Ausführung und Deutung der Röntgenuntersuchungen, Herrn Dr. CARL FREITAG für vielfache Anregungen und Ratschläge zu besonderem Dank verpflichtet.

³⁾ H. H. FRANCK u. C. FREITAG, Z. angew. Chemie **1926**, 39, 1430.

⁴⁾ R. W. POINDEXTER, A. P. 1596120.

⁵⁾ I. G. Farben, DRP. 505208.

bei Gegenwart von 0,5—5% Wasser [METZGER-Cyanid¹⁾]. METZGER gibt seinem Körper die Formel $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{HCN}$, da die Hälfte der Blausäure sich leicht im Vakuum abpumpen läßt.

Von diesen Darstellungsmethoden unterscheiden sich diejenigen der Schmelzcyanide. Bei der Azotierung von Calciumcarbid gelangt man, nicht wie man wohl ursprünglich angenommen hatte, zu Calciumcyanid, sondern zu Cyanamid. Durch erneutes Schmelzen dieses Cyanamides mit Natriumchlorid und Abschreckung der Schmelze erhält man technisch ein Produkt, das neben etwas Cyanamid den größten Teil des Stickstoffs als Cyanid enthält²⁾.

Aus den DEBYE-SCHERRER-Diagrammen dieser nach den verschiedenen Methoden hergestellten Cyanide ergab sich eine Verschiedenheit der Gitterstrukturen.

Zuerst war zu untersuchen, wodurch die Verschiedenheit der Gitterstrukturen der einzelnen Calciumcyanide bedingt wird. Angesichts der Bildung von Calciumcyanid aus Calciumcyanamid und Kohlenstoff bei hohen Temperaturen ergab sich die Frage, ob auch beim Calcium ein Gleichgewicht ähnlich dem des Systems Bariumcyanid-Cyanamid³⁾ besteht⁴⁾. Im Anschluß hieran sollte untersucht werden, in welcher Weise in der Technik angewandte Flußmittel, wie Calciumfluorid, Calciumchlorid, Calciumoxyd und Natriumchlorid, auf das Gleichgewicht Calciumcyanid-Cyanamid einwirken. Ferner stand die Frage offen, in welcher Form das Cyanid im „Schmelzcyanid“ vorliegt, ob als Natrium- oder Calciumcyanid [vgl. H. H. FRANCK und W. BURG⁵⁾].

Als Ausgangssubstanzen wurden benötigt reines Calciumcyanid, Calciumcyanamid und Kohlenstoff. Calciumcyanid wurde nach der oben erwähnten Methode von H. H. FRANCK und C. FREITAG hergestellt. Calciumcyanamid erhielt man durch Überleiten von Blausäure über gefälltes Calciumcarbonat bei 800—900° C⁶⁾. Als Kohlenstoff diente ein Acetylenpaltruß mit einem Reinheitsgrad von über 99,5%.

¹⁾ F. J. METZGER, A. P. 261722.

²⁾ H. H. FRANCK, W. MAKUS u. F. JANKE, Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft, Aufl. 1931, S. 160—163.

³⁾ H. H. FRANCK u. R. NEUBNER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 1934, 693.

⁴⁾ W. S. LANDIS, A. P. 1359257.

⁵⁾ H. H. FRANCK u. W. BURG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 1934, 686.

⁶⁾ H. H. FRANCK u. H. HEIMANN, Z. angew. Chem. 1931, 372.

Die Analysen wurden nach den Methoden des Centrallaboratoriums der Bayrischen Stickstoffwerke ausgeführt¹⁾.

B. Untersuchungen über Tieftemperatur-Cyanide

I. Das basische Calciumcyanid $\text{Ca}(\text{OH})\text{CN}$

Die Röntgenaufnahmen des aus dem Diammoniakat gewonnenen Calciumcyanides ergaben zwei verschiedene Diagramme. Zuerst war einmal zu untersuchen, ob es sich hierbei um zwei verschiedene Modifikationen des Calciumcyanides handelt, oder ob die Strukturänderung durch andere Faktoren bedingt wird.

Zu diesem Zwecke wurde das Calciumcyanid im Hochvakuum bei verschiedenen Temperaturen verschieden lange erhitzt. Eine Abhängigkeit zwischen der Temperatur und Erhitzungsdauer einerseits und dem Auftreten der beiden verschiedenen Kristallgitter andererseits war nicht festzustellen. Dagegen ergab sich aus den nachträglichen Blausäureanalysen, daß das eine Diagramm (genannt Cy I), immer bei sehr hochprozentigen Produkten erhalten wurde, während das andere Diagramm (Cy II) bei Produkten auftrat, bei denen der Blausäuregehalt schon beträchtlich abgenommen hatte. Die Abnahme des Blausäuregehaltes wird einzig und allein durch die Einwirkung des Wasserdampfes der Luft bei der Handhabung der Präparate hervorgerufen. Calciumcyanid reagiert mit Wasserdampf zu dem Endprodukt Calciumhydroxyd und Blausäure. Das entstandene Calciumhydroxyd müßte also die Veränderung der Gitterstruktur des Calciumcyanides hervorrufen. Dabei lag die Vermutung nahe, daß es sich bei diesem Cyanid um ein basisches Cyanid von der Formel $\text{Ca}(\text{OH})\text{CN}$ handelt. Eine solche Vermutung liegt bereits in der Patentliteratur vor²⁾.

Die ungewollte Einwirkung des Luftwasserdampfes wurde in folgender Apparatur absichtlich herbeigeführt. Mit Wasserdampf gesättigter Stickstoff wurde über das in einem Glasrohr von 40 mm Durchmesser und 200 mm Länge befindliche Calciumcyanid geleitet.

¹⁾ Cyanamidstickstoff wurde nach KJELDAHL bestimmt, bei Gegenwart von Blausäure wurde diese erst aus verdünnter Lösung durch Erhitzen mit Schwefelsäure entfernt. Cyanidstickstoff wurde nach LIEBIG mit n/10-Silbernitrat titriert, wenn notwendig die Blausäure vorher mit Salpetersäure bzw. bei Gegenwart von Schwefelverbindungen mit Bleinitrat überdestilliert. Chlorid wurde mit n/10-Silbernitrat- und Ammonrhodanidlösung nach VOLHARD titriert, Calcium mit Ammonoxalat gefällt und das Calciumoxalat mit n/10-Kaliumpermanganat ebenfalls titriert.

²⁾ DU PONT DE NEMOURS, A. P. 1950879.

Durch Drehen konnte dem Gas dauernd neue Oberfläche geboten werden. Die entstandene Blausäure wurde von dem Stickstoff mit fortgeführt, in Natronlauge aufgefangen und titriert. Hierdurch konnte bei gegebener Calciumcyanid-Einwaage während des Versuches laufend festgestellt werden, wie weit der Blausäuregehalt gesunken war. Auf diese Art wurden Calciumcyanide mit verschiedenem Blausäuregehalt hergestellt und geröntgt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 1 zusammengefaßt.

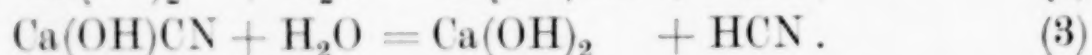
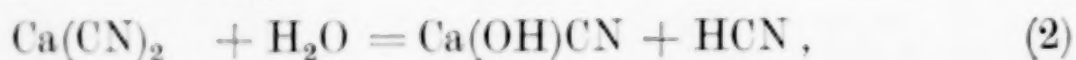
Das Auftreten einer neuen Gitterstruktur in dem System Calciumcyanid-Calciumhydroxyd bei einem Calciumcyanidgehalt von 54 bis 59% ist der Beweis für die Existenz eines basischen Cyanides von der Formel Ca(OH)CN , dessen theoretischer Calciumcyanidgehalt 55,4% beträgt. Weiterhin ergibt sich, daß Calciumcyanid das basische Salz unter Mischkristallbildung aufnehmen kann. Die Mischkristallbildung des basischen Cyanides mit Calciumhydroxyd und Calciumcyanid ist, wenn sie überhaupt möglich ist, sehr gering.

Tabelle 1

Versuch Nr.	CN-Gehalt in %	Ca(CN)_2 -Gehalt in %	Ergebnis der Röntgenaufnahme
11a	55,9	98,9	Cy I
8a	50,9	90,1	Cy I
250a	49,7	87,9	Cy I
250c	45,2	79,9	Cy I
254b	44,3	78,4	Cy I
254d	40,2	71,0	Cy I + etwas Cy II
250l	34,5	61,0	Cy I + Cy II
254e	34,1	60,4	Cy I + Cy II
255c	33,1	58,6	Cy II
11c	31,4	55,5	Cy II
43	29,8	52,6	Cy II + etwas Ca(OH)_2
46	28,2	49,8	Cy II + Ca(OH)_2

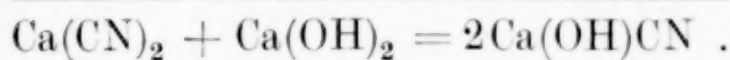
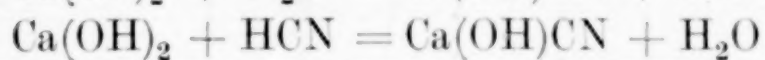
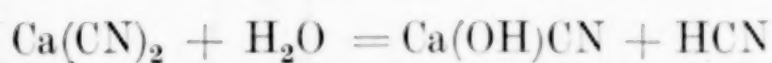
DEBYE-SCHERRER-Diagramme vgl. S. 5, Abb. 1—4.

Aus der Behandlung des Calciumcyanides mit Wasserdampf ersieht man, daß das Cyanid nicht direkt zum Hydroxyd, sondern erst zu dem basischen Salz reagiert.



Mischt man andererseits Calciumcyanid mit Calciumhydroxyd zusammen und röntgt einzelne Proben nach verschiedenen Zeiten, so fand man bei einem Versuch, z. B. in den ersten Tagen, immer noch Cy I neben Calciumhydroxyd, erst nach 6 Tagen ergab die Aufnahme Cy II und kein Hydroxyd mehr. Beim Erhitzen von Calciumcyanid

und Hydroxyd auf 330° C findet man schon nach einer Stunde nur noch die Linien des basischen Salzes (Cy II). Bei dieser Reaktion handelt es sich nicht etwa um eine Reaktion fester Körper, dafür ist die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit bei den tiefen Temperaturen und der sehr lockeren Berührung der Kristalle zu groß, sondern die Bildung des basischen Salzes geht über die Gasphase. Calciumcyanid reagiert mit vorhandenem Wasserdampf zu dem basischen Cyanid und Blausäure, die entstandene Blausäure wiederum mit Calciumhydroxyd zu dem basischen Salz und Wasserdampf.



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist natürlich, wie man schon ohne weiteres sieht, von der Konzentration des sich in der Gasphase befindenden Wasserdampfes abhängig. Bei höheren Temperaturen wird der vorhandene Wasserdampfpartialdruck durch die Dissoziation des Calciumhydroxydes stark erhöht. Aus diesem Grunde ergab sich bei dem Versuch bei 330° C eine so große Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der bei gewöhnlicher Temperatur.

Vorbedingung des Ablaufes der Reaktion von Calciumcyanid und Calciumhydroxyd muß aber sein, daß in den beiden Reaktionen (2) und (3) die Gleichgewichtskonstanten, gegeben durch den Quotient Wasserdampfpartialdruck durch Blausäurepartialdruck, voneinander verschieden sind. Oder mit anderen Worten, in Gleichung (2) muß das Gleichgewicht mehr auf der Blausäureseite liegen, als in Gleichung (3).

Abgesehen von der Verschiedenheit der Gleichgewichtskonstanten dieser beiden Reaktionen unterscheiden sie sich noch phasentheoretisch. Die Reaktion (3) ist divariant. Das bedeutet, daß für jede Temperatur noch eine andere Größe, entweder der Blausäure- oder



Abb. 1. Calciumcyaniddiammoniakat, $\text{Ca(CN)}_2 \cdot 2\text{NH}_3$



Abb. 2. Calciumcyanid, Ca(CN)_2 , (Cy_I)



Abb. 3. Basisches Calciumcyanid, Ca(OH)(CN) , (Cy_{II})



Abb. 4. „Metzgercyanid“, $\text{Ca(CN)}_2 \cdot 2\text{HCN}$



Abb. 5. Abgeschrecktes Schmelzcyanid (ohne Verdünnungsmittel) $\text{CaCN}_2\text{-Ca(CN)}_2$ -Mischkristall; $\text{Ca(CN)}_2(\text{Cy}_I)$; CaO

der Wasserdampfpartialdruck gegeben sein muß, damit das System festgelegt ist. Reaktion (2) ist dagegen, abgesehen von dem kleinen Zweiphasengebiet, in dem Cy I neben Cy II gefunden wird, trivariant, da durch die Mischkristallbildung von Calciumcyanid mit dem basischen Salz eine feste Phase verschwindet. Das bedeutet aber, daß das System durch die Temperatur und den Blausäure- bzw. Wasserdampfpartialdruck noch nicht festgelegt ist, sondern hierfür noch die Zusammensetzung des Bodenkörpers gegeben sein muß. Oder mit anderen Worten, für jeden einzelnen Mischkristall ist bei ein und derselben Temperatur das Verhältnis des über dem Kristall stehenden Blausäuredruckes zum Wasserdampfdruck von der Zusammensetzung des Mischkristalls abhängig.

Die Bildung der Mischkristalle geschieht ebenfalls wie die Reaktion von Calciumcyanid mit Hydroxyd über die Gasphase. Liegen zwei verschiedene Mischkristalle (Cy I) mit hohem und niedrigem Blausäuregehalt nebeneinander, so wird sich bei Gegenwart von Wasser- bzw. Blausäuredampf in der darüber befindlichen Gasphase über dem Kristall mit hohem Cyanidgehalt ein anderes Verhältnis von Blausäuredruck zu Wasserdampfdruck einstellen wollen, wie über dem Kristall mit niedrigem Cyanidgehalt. Dies ist aber gleichbedeutend mit einer Reaktion der beiden Körper.

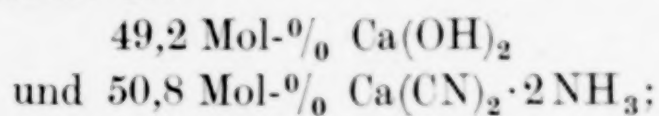
Ebenso wie Calciumcyanid unter der Einwirkung des Wasserdampfes der Luft stark nach Blausäure riecht, gibt das Calciumcyaniddiammoniakat seine Blausäure und auch sein Ammoniak ab. Es ergab sich nun die Frage, ob das Diammoniakat mit Wasserdampf wie das Calciumcyanid erst zu dem basischen Cyanid oder direkt zum Calciumhydroxyd reagiert.

Die Versuche wurden in derselben Apparatur vorgenommen, in der das Calciumcyanid mit Wasserdampf behandelt worden war. Über eine abgewogene Menge Diammoniakat wurde mit Wasserdampf gesättigter Stickstoff geleitet, die Blausäure in Natronlauge aufgefangen und titriert.

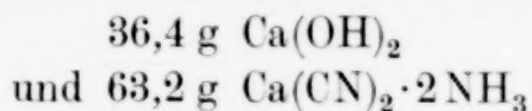
Die Röntgenaufnahmen solcher Produkte zeigen neben den Linien des Diammoniakates die des Calciumhydroxydes. Das DEBYE-SCHERRER-Diagramm des Diammoniakates ist S. 5, Abb. 1 wiedergegeben. Dasselbe Ergebnis zeigt die Analyse:

Einwaage.	0,6930 g $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$,
aufgefüllte Blausäure .	145,7 mg HCN,
das sind	49,2% der Blausäuremenge der Einwaage,
das Endprodukt enthielt	16,1% NH_3 .

Aus der ausgetriebenen Blausäuremenge läßt sich theoretisch der Ammoniakgehalt des Endproduktes wie folgt berechnen: Das Endprodukt muß bestehen aus



aus 1 Mol Diammoniakat = 126 g würden also entstanden sein:



insgesamt 99,6 g, hierin sind noch $63,2 \cdot 0,27 \text{ g NH}_3 = 17,1\frac{0}{100}$.

Aus den Analysenwerten ist also ebenfalls zu ersehen, daß bei gewöhnlicher Temperatur Diammoniakat mit Wasserdampf direkt zu Calciumhydroxyd reagiert. Die Abweichung des gefundenen Wertes von $16,1\frac{0}{100}$ Ammoniak zu dem berechneten von $17,1\frac{0}{100}$ Ammoniak ist ohne weiteres erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß das verwendete Diammoniakat nicht $100\frac{0}{100}$ ig, sondern nur $98\frac{0}{100}$ ig war und daß bei der Einwaage usw. immer Blausäureverluste auftreten. Bemerkenswert ist vielleicht noch, daß das Diammoniakat bei der Behandlung mit Wasserdampf schneeweiß bleibt, während Calciumcyanid zusehends dunkler wird.

Die Untersuchungen, wie sich das Diammoniakat gegenüber Wasserdampf bei höheren Temperaturen verhält, wurden folgendermaßen vorgenommen. Beim Überleiten von Wasserdampf über Diammoniakat würde sich, wie aus untenstehenden Versuchen folgt, neben Calciumhydroxyd auch das basische Calciumcyanid bilden. Um nun eine eindeutig definierte Reaktion zu haben, wurde das Diammoniakat mit Calciumhydroxyd erhitzt.

Ein Gemisch von Calciumhydroxyd und Diammoniakat reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Erst über 100°C setzt die Reaktion langsam ein. In einem Rundkolben von 100 cm^3 Inhalt wurde bei 160°C Calciumhydroxyd mit Diammoniakat im Verhältnis von 1 Mol zu 3 Mol, also einem Überschuß von Diammoniakat erhitzt, das entstandene Ammoniak durch einen schwachen getrockneten Stickstoffstrom durch n/10-Schwefelsäure geleitet und immer nach 4 Stunden die Ammoniakmenge bestimmt.

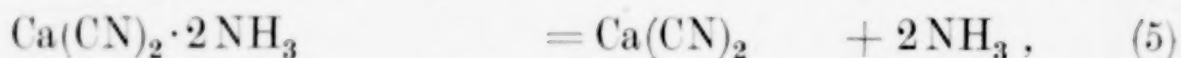
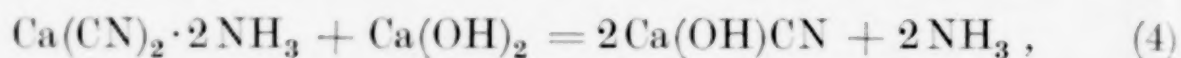
Bei einer Einwaage von 0,2412 g Calciumhydroxyd und 1,2300 g Diammoniakat ergaben sich folgende Zahlen:

nach 4 Stunden wurden $39,6 \text{ cm}^3$ n/10-Schwefelsäure verbraucht,
nach weiteren 4 Stdn. wurden $30,4 \text{ cm}^3$ n/10-Schwefelsäure verbraucht

„	„	4	„	„	4,6	„	„	„	„
„	„	4	„	„	4,0	„	„	„	„

Die theoretische Ammoniakmenge (nach der Einwaage berechnet) müßte 65 cm^3 n/10-Schwefelsäure entsprechen.

Aus den Werten ersieht man, daß die Hauptmenge des Ammoniaks in den ersten 8 Stunden entstanden ist, die weitere Entwicklung von Ammoniak wird durch die Zersetzung des überschüssigen Diammoniakates hervorgerufen. Es spielen sich demnach 2 Reaktionen nebeneinander ab, und zwar:



wobei in Reaktion (4), wie aus obigen Versuchswerten folgt, der Ammoniakpartialdruck größer ist, als in Reaktion (5).

Anschließend hieran wurden beide Reaktionen auch von der rechten Seite her untersucht. Leitet man über das basische Calciumcyanid Ammoniak, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur Reaktion unter Wärmeentwicklung ein. Der Vorgang wurde analytisch, wie auch röntgenographisch untersucht. Die Analyse ergab vor dem Überleiten des Ammoniaks: kein Ammoniak, Blausäure entsprechend 55,0% Calciumcyanid oder 99,2% basisches Cyanid $\text{Ca}(\text{OH})\text{CN}$. Nach der Behandlung dagegen 17,1% Ammoniak, theoretisch hätte sich ein Ammoniakgehalt von 16,9% ergeben müssen. Noch besser zeigen die Röntgenaufnahmen die Einwirkung. Vor der Behandlung ergibt sich das Diagramm des basischen Salzes (Cy II) (vgl. S. 5, Abb. 3), nach der Behandlung das des Calciumhydroxydes und Diammoniakates.

Ebenfalls ließ sich an das Calciumcyanid durch Behandlung mit gasförmigem Ammoniak dieses zu Diammoniakat anlagern.

2. Behandlung von Calciumhydroxyd mit Blausäure

Es sollte untersucht werden, ob es möglich ist, von Calciumhydroxyd und Blausäure ausgehend direkt zum Calciumcyanid zu gelangen, vgl. H. H. FRANCK und H. HEIMANN¹⁾. Vorgenommen wurden die Versuche in einem elektrischen Ofen. Die Temperaturen konnten an einem Quecksilberthermometer abgelesen werden. Das Calciumhydroxyd wurde bei den entsprechenden Temperaturen einem möglichst konstanten Blausäurestrom ausgesetzt. Die einzelnen Werte sind in nachstehender Tabelle 2 zusammengetragen.

¹⁾ H. H. FRANCK u. H. HEIMANN, l. c., S. 372.

Tabelle 2

Temp. in °C	CN-Gehalt in % Bei Dauer des Versuches in Minuten					Farbe	CaCO ₃
	10	20	30	60	90		
30—40	—	—	—	16,0	16,6	schwarz	kein
90—100	—	—	—	16,8	16,7	braunschwarz	„
190	—	—	—	4,0	4,3	dunkelbraun	etwas
280	8,6	11,2	11,4	11,6	—	braun	
320	9,7	9,9	10,5	13,8	—	hellbraun	

Mit steigender Temperatur nimmt der Calciumcarbonatgehalt durch die CO₂-Bildung nach dem Wassergasgleichgewicht zu und die Schwärzung des Produktes durch die Polymerisationsprodukte der Blausäure ab. Die Polymerisation wurde durch das auftretende Wasser hervorgerufen. Um dies möglichst zu verhindern, wurde bei den folgenden Versuchen Calciumoxyd beigegeben.

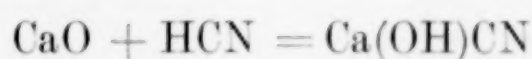
Tabelle 3

Ca(OH)₂ + CaO + HCN. Temperatur 20—30°C

Ausgangsprodukt	% CN	% Ca(CN) ₂	Farbe	Zeit
CaO	2,4	4,25	hellbraun	15 Minuten
CaO + Ca(OH) ₂ . 1,5 0,8	14,55	25,7	▲	15 „
CaO + Ca(OH) ₂ . 1 1	16,7	29,7	▼	15 „
Ca(OH) ₂	20,75	36,7	fast schwarz	15 „

Es ergab sich, wie obenstehende Tabelle 3 zeigt, daß mit steigendem Calciumoxydgehalt das Produkt heller wird. Das Wasser kann nicht mehr die Polymerisation der Blausäure hervorrufen, da es vom Calciumoxyd verschluckt wird.

Die Reaktion



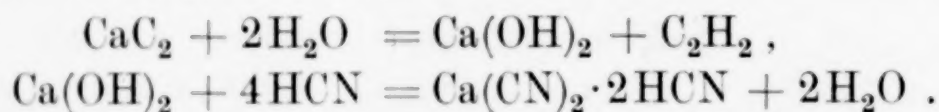
tritt bei tiefen Temperaturen also in den Hintergrund. Die Versuchswerte entsprechen keinem Endzustand, sondern lassen vielmehr Rückschlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Je größer die primäre Konzentration von Calciumhydroxyd ist, desto größer wird die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei längerer Einwirkung gelangt man zu höherprozentigen Cyaniden, insbesondere bei Behandlung mit flüssiger Blausäure. Ebenfalls bewirkt eine nachträgliche Zerkleinerung des erhaltenen

Produktes mit nochmaliger Behandlung mit Blausäure eine Erhöhung des Blausäuregehaltes. Die auf diese Weise hergestellten Cyanide weisen einen CN-Gehalt bis zu 26,6% auf, das entspricht einem Gehalt von 85% Ca(OH)CN . Höherprozentige Cyanide ließen sich aber auch auf diese Weise nicht herstellen.

Aus den Röntgenaufnahmen dieser Produkte ergibt sich, daß der größte Teil als basisches Calciumcyanid vorliegt. Daneben treten noch mehr oder weniger stark die Linien des Calciumhydroxydes auf.

Scheinbar kann man also von Calciumhydroxyd und Blausäure ausgehend, nur bis zu dem basischen Cyanid gelangen, nicht aber bis zum reinen Calciumcyanid. Da sich nun aber Calciumcyanid mit Wasserdampf zum basischen Salz hin zersetzt, müßte es doch auch möglich sein, vom basischen Salz aus zum reinen Calciumcyanid zu gelangen. Da dies auf dem oben begangenen Wege nicht gelungen ist, ist anzunehmen, daß das Gleichgewicht fast vollkommen auf der Blausäureseite liegt. Nur der energischste Entzug des Wassers nicht nur durch Trocknung der Blausäure, sondern auch durch Beseitigung des Reaktionswassers kann zum Ziel führen. Dies hat METZGER erreicht, indem er nicht von Calciumhydroxyd ausgeht, sondern von Calciumcarbid. Durch den Entzug des Wassers durch das Carbid kann die Cyanidbildung fortschreiten. METZGER formuliert die Reaktion folgendermaßen:



Zum Einsetzen der Reaktion wird eine Zugabe von 0,5—5% Wasser vorgeschrieben, da die Reaktion ohne Wasser nicht einsetzt. Die Menge des Wassers bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Je mehr Wasser man aber nimmt, desto geringeren Cyanidgehalt hat das Endprodukt, da ein Teil des Cyanides entsprechend der Wassermenge als basisches Cyanid vorliegt. Das Wasser kann aber auch in Form von Calciumhydroxyd zugegeben werden.

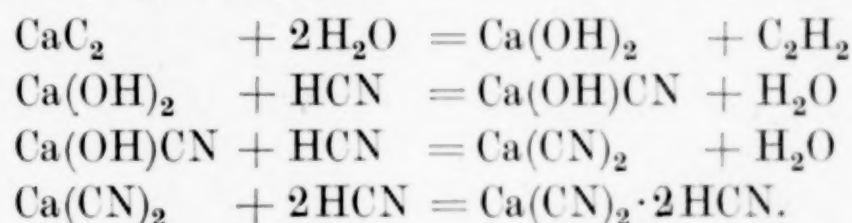
Durch Behandlung im Vakuum läßt sich die chemisch angelagerte Blausäure entfernen. In den Röntgenaufnahmen müßte man dann die Linien des Calciumcyanides (Cy I) finden; doch durch das Abpumpen wird das schon sehr fein kristallin angefallene Produkt so weit zerstört, daß man keine Linien mehr feststellen kann. Dagegen gelangt man durch Erhitzen des Cyanides nach METZGER unter gewöhnlichem Druck zu besser kristallisierten Verbindungen. Die Röntgenaufnahmen zeigen in diesem Falle Cy I und auch Cy II je

nach dem Wassergehalt. Das Diagramm des unabgepumpten Cyanides vgl. weiter unten.

Zu diesem Cyanid müßte man ebenfalls gelangen, wenn man von Calciumverbindungen ausgeht, die mit Wasser genau wie Calciumcarbid Hydroxyd geben. Versuche in dieser Richtung wurden mit Calciumhydrid und Calciummetall selber gemacht. Calciumhydrid reagiert genau wie Carbid. Man erhält genau dieselbe Verbindung. Mit Calciummetall gelangt man dagegen nur bis zum basischen Calciumcyanid. Der Grund liegt in der größeren Unempfindlichkeit des Metalls gegenüber Wasser. Bei ganz geringen Wassermengen, mit denen Carbid und Hydrid schon reagieren, setzt die Reaktion mit Calciummetall noch nicht ein.

Zusammenfassend kann man also folgendes sagen: Von Calciumhydroxyd und Blausäure kann man nur bis zum basischen Cyanid gelangen, es sei denn, man nimmt das bei der Reaktion entstandene Wasser durch Calciumcarbid oder Hydrid heraus. Anschließend lagern sich dann noch 2 Moleküle Blausäure an das Cyanid an.

Der vollständige Reaktionsverlauf ist demnach folgender:



3. Darstellung von reinem $\text{Ca(CN)}_2 \cdot 2\text{HCN}$

Die Anlagerung von Blausäure an Calciumcyanid ist auch gelungen durch Behandlung von hochprozentigem Cyanid mit absolut trockener flüssiger Blausäure. Für diesen Zweck wurde die Blausäure noch einmal bei Gegenwart von Calciumcarbid destilliert. Mit 50 cm³ dieser Blausäure wurden 2 g Calciumcyanid (98,1%) 1 Stunde lang unter Rühren behandelt. Das Produkt wurde dann abfiltriert, und im Vakuum von 50—100 mm Druck die oberflächlich anhaftende Blausäure entfernt. Auf keinen Fall darf der Druck so gering werden, daß die chemisch angelagerte Blausäure auch mit abgepumpt wird. Das Produkt ist weiß, wird aber schon nach einigen Stunden bräunlich. Der Blausäuredampfdruck beträgt bei 20° C schon 25 mm. Aus diesem Grunde erklärt es sich auch, daß die Analysenwerte nicht ganz auf ein 100%iges Salz stimmen. Bei der Einwaage usw. verliert das Produkt etwas von der angelagerten Blausäure.

	Theoretische Werte	Gefundene Werte
Ca	27,4%	27,5%
CN	71,2%	68,5%

Das Röntgendiagramm zeigt genau dieselben Linien, wie die aus Carbid und Hydrid hergestellten Cyanide. Durch Abpumpen der chemisch angelagerten Blausäure erhält man wieder Calciumcyanid. Das Röntgendiagramm zeigt Cy I.

Durch Anlagerung von Blausäure an Calciumcyanid kommt man also zu einem sehr hochprozentigen Cyanid. Die aus Carbid hergestellte Verbindung enthält immer noch die Verunreinigungen des Carbides, und außerdem liegt durch die unbedingt notwendige Zugabe von Wasser bei der Reaktion noch ein Teil des Cyanides als basisches Calciumcyanid vor.

4. Zerfall des basischen Cyanides beim Erhitzen

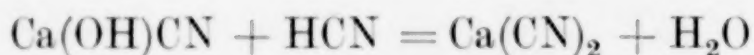
Im Vakuum läßt sich bei höheren Temperaturen die Blausäure des basischen Cyanides abpumpen. Das basische Cyanid zerfällt im Vakuum bei höheren Temperaturen nicht wie das reine Calciumcyanid in Cyanamid und Kohlenstoff, sondern in Calciumoxyd und Blausäure.



Für jede Temperatur stellt sich dabei ein bestimmter Blausäuredampfdruck ein. Bei kurzer Einwirkungszeit ergab sich bei 450° C ein nicht meßbarer Druck, bei 670° C 25—37 mm und bei 740° C 50—65 mm.

Interessant ist dabei folgender Versuch: Erhitzt man das basische Cyanid mit Calciumcarbid zusammen kürzere Zeit auf 450° C, so findet man im Röntgendiagramm nicht mehr die Linien des basischen Cyanides (Cy II), sondern die des Calciumcyanides (Cy I) neben denen des Calciumoxydes.

Dieses Ergebnis läßt sich folgendermaßen erklären: Läßt man das basische Calciumcyanid bei etwa 450° C unter seinem eigenen, wenn auch geringen, Blausäuredruck liegen, so bildet sich nach Gleichung (2)



aus unverändertem basischen Cyanid und der Blausäure-Gasphase der dieser Gleichung entsprechende Wasserdampfdruck. Bei Gegenwart von Calciumcarbid wird das Wasser aus dem Gleichgewicht herausgenommen, so daß sich dieses immer mehr zur Calciumcyanidseite hin verschiebt.

Läßt man das basische Cyanid, ohne abzupumpen, längere Zeit unter seinem eigenen Blausäuredampfdruck bei Temperaturen oberhalb 450° C stehen, so zerfällt es in Calciumcyanamid, Kohlenstoff und Calciumoxyd.

C. Untersuchungen über Schmelzcyanide

I. Theoretische Behandlung des Cyanidzerfalls

Wie schon oben erwähnt, zerfällt Calciumcyanid über 350°C in Cyanamid und Kohlenstoff. Bei tieferen Temperaturen ist Calciumcyanid aber nicht etwa stabil, sondern nur metastabil. Stabil könnte Calciumcyanid bei tiefen Temperaturen nur dann werden, wenn der Cyanidzerfall endotherm wird. Dies ist aber, wie weiter unten folgt, nicht der Fall. Nur infolge von Reaktionshemmungen ist das Cyanid bei gewöhnlicher Temperatur beständig und auch herstellbar. Von der kinetischen Seite her wurde der Cyanidzerfall von RAJU¹⁾ untersucht. Die Wärmetönung des Cyanidzerfalls ist von H. H. FRANCK und H. BANK²⁾ aus den Verbrennungswärmen der einzelnen Reaktionsteilnehmer zu 38 500 cal errechnet worden.

Da der Cyanidzerfall exotherm ist, müßte sich bei höheren Temperaturen ein dem System Bariumcyanid–Cyanamid analoger Gleichgewichtszustand herausbilden, der mit steigender Temperatur immer weiter zugunsten des Cyanides verschoben wird. Beim Barium liegt das Gleichgewichtsgebiet ungefähr zwischen 500 und 900°C . Es war durch frühere Untersuchungen bekannt³⁾, daß die Temperaturen beim Calcium weitaus höher liegen.

Die oben gewonnene Kenntnis über das Verhalten des reinen Calciumcyanides gab die Unterlagen zu der Bestimmung des Gleichgewichtes Calcium–Cyanid–Cyanamid in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei war besonders zu untersuchen, ob das Gleichgewicht durch die in der Technik bei der Carbidazotierung benutzten Zuschläge (Calciumfluorid, Calciumchlorid), ferner durch das beim Schmelzcyanid zugesetzte Natriumchlorid und durch das immer vorhandene Calciumoxyd verschoben wird. Außerdem gingen die Ansichten darüber auseinander, in welcher Form das Cyanid im technischen „Schmelzcyanid“ vorliegt, ob als Natrium- oder Calciumcyanid.

2. Bestimmung des Schmelzpunktes des Calciumcyanides

Vor der eigentlichen Bestimmung des Gleichgewichtes Calciumcyanid–Cyanamid–Kohlenstoff war es notwendig, Aufklärungen über Aggregatzustandsänderungen in diesem System zu erhalten.

¹⁾ Diplomarbeit CH. RAJU, Technische Hochschule Berlin 1928. Unveröffentlicht.

²⁾ H. H. FRANCK u. H. BANK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 1934, 699.

³⁾ H. H. FRANCK u. W. BURG, l. c.

Der Schmelzpunkt des reinen Calciumcyanamides wurde von G. HOFFMANN¹⁾ zu 1340° C ermittelt. Bei Gegenwart von Kohlenstoff schmilzt das System bei tieferen Temperaturen, und zwar im reinen System bei 1180° C und im Calciumoxyd gesättigten System bei 1164° C. Die Punkte sind von H. H. FRANCK und H. HEIMANN²⁾ durch thermische Analyse ermittelt worden. Die Erniedrigung der Erstarrungspunkte um fast 200° C bei Gegenwart von Kohlenstoff wird hervorgerufen durch die Bildung von Calciumcyanid. Auf die genauere Deutung der Erstarrungspunkte bei Gegenwart von Kohlenstoff kann erst nach Kenntnis des Gleichgewichtes eingegangen werden.

Bei der Ermittlung des Schmelzpunktes des Calciumcyanides stößt man auf Schwierigkeiten. Calciumcyanid läßt sich nicht ohne weiteres zum Schmelzen bringen. Bevor man es auf die dazu erforderliche Temperatur gebracht hat, ist es schon größtenteils in Cyanamid und Kohlenstoff zerfallen. Aus diesem Grunde wurde früher der Erstarrungspunkt des an Calciumoxyd gesättigten Systems bei 1164° C als Schmelzpunkt des Calciumcyanides angesehen.

Um nun den Zerfall des Cyanides möglichst weitgehend zurückzudrängen, mußte versucht werden, das Calciumcyanid so schnell wie möglich auf die Versuchstemperatur zu erhitzen. Dies gelang in folgender Apparatur: Die Versuche wurden vorgenommen in einem Ofen mit elektrischer Widerstandsheizung. Um eine gute Wärmeübertragung zu haben, wurde ein Eisenrohr benutzt. Das Calciumcyanid konnte in einem Nickelschiffchen schnell in den mit getrocknetem Stickstoff gespülten heißen Ofen geschoben werden. Auf diese Weise betrug bei kleineren Mengen Cyanid die Anheizzeit 30—40 Sekunden. Es war nur wenig Cyanid zerfallen, bis das Produkt die entsprechende Temperatur angenommen hatte. Bei den verschiedenen Temperaturen wurde nun das Cyanid 1 Minute, 2 Minuten, 3 Minuten usw. in dem Ofen gelassen und durch Herausziehen des Schiffchens aus der Heizzone in eine Zone, die mit Wasser gekühlt wurde, abgeschreckt. Die Verweilzeiten sind natürlich abzüglich der Anheizzeit gerechnet.

Bei 580° C trat bei keiner Probe ein Schmelzen ein. Das Calciumcyanid verwandelte sich, ohne zu schmelzen, in Cyanamid. Bei 595° C trat nach der ersten und zweiten Minute ebenfalls kein Schmelzen ein, aber nach der dritten Minute war das Produkt geschmolzen. Die Analyse ergab:

¹⁾ G. HOFFMANN, noch nicht publiziert. —

²⁾ H. H. FRANCK u. H. HEIMANN, Z. Elektrochem. 1927, 469.

Probe 2	$\left\{ \begin{array}{l} 94,0\% \\ 92,4\% \end{array} \right\}$	93,2%	Stickstoff als Calciumcyanid
Probe 3	$\left\{ \begin{array}{l} 89,8\% \\ 87,0\% \end{array} \right\}$	88,4%	„ „ „
Mittelwert		90,8%	„ „ „

Das bei 595° C schmelzende System hat demnach eine Zusammensetzung von 90,8% Calciumcyanid und 9,2% Calciumcyanamid und Kohlenstoff. Dieser Punkt ist als Eutektikum des Systems Calciumcyanid–Cyanamid anzusehen. Die Analysenangaben sind so zu verstehen, daß z. B. 90,8% des Gesamtstickstoffs als Cyanidstickstoff vorliegt.

Nach derselben Methode wurde noch bei 620° C ein Punkt der Schmelzkurve bestimmt.

Probe 1	$\left\{ \begin{array}{l} 97,2\% \\ 96,6\% \end{array} \right\}$	96,9%	Stickstoff als Calciumcyanid
Probe 2	$\left\{ \begin{array}{l} 94,1\% \\ 92,1\% \end{array} \right\}$	93,1%	„ „ „
Mittelwert		95%	„ „ „

Aus diesen beiden Werten kann man den Schmelzpunkt des reinen Calciumcyanides zu 640° C extrapolieren, vgl. auch Abb. 10.

Bei dieser Schmelzpunktsbestimmung ist aber zu berücksichtigen, daß die Fehlergrenze infolge verschiedener Faktoren verhältnismäßig groß ist. Die Temperaturmessung selber ist mit einem Fehler von $\pm 5^\circ$ C behaftet. Allein hieraus ergibt sich für die Extrapolation schon ein solcher von ungefähr $\pm 15^\circ$ C. Unter Berücksichtigung der Analysen- und Einengungsfehler zur Bestimmung der Schmelzzusammensetzung kann der Gesamtfehler des extrapolierten Schmelzpunktes auf $\pm 30^\circ$ C geschätzt werden. Durch die während der Abschreckung des Produktes sich noch zersetzende Calciumcyanidmenge tritt eine weitere Ungenauigkeit hinzu, die demgegenüber nicht mehr ins Gewicht fällt.

Erhitzt man also Calciumcyanid über 640° C, so bekommt man augenblicklich eine Schmelze. Diese ist dünnflüssig und wasserklar, wird aber schon nach einiger Zeit dickflüssiger und trübt sich, bis sie dann ganz erstarrt, ohne daß man die Temperatur senkt. Das Erstarren wird vielmehr durch die Bildung des Cyanamides hervorgerufen. Diese Versuche ergaben, daß bis zu 1000° C das Endprodukt immer reines Calciumcyanamid ist. Das Einsetzen eines Gleichgewichtszustandes zwischen Cyanid–Cyanamid muß also bei noch höheren Temperaturen liegen.

3. Bestimmung des Gleichgewichtes des Systems Calciumcyanamid-Cyanid

Für die Bestimmungen ist als Ausgangssubstanz 98—99%iges Calciumcyanamid¹⁾ benutzt worden, da Calciumcyanid infolge seiner Empfindlichkeit gegenüber Wasserdampf schlechter zu handhaben ist. Das Ausgangsprodukt wurde zur Pille gepreßt, dann ungefähr 20 Minuten auf Versuchstemperatur gehalten und abgeschreckt. Um eine möglichst rasche Abschreckung zu erzielen, wurde ein senkrecht stehender, Wasserstoff durchspülter Molybdänheizdrahtofen

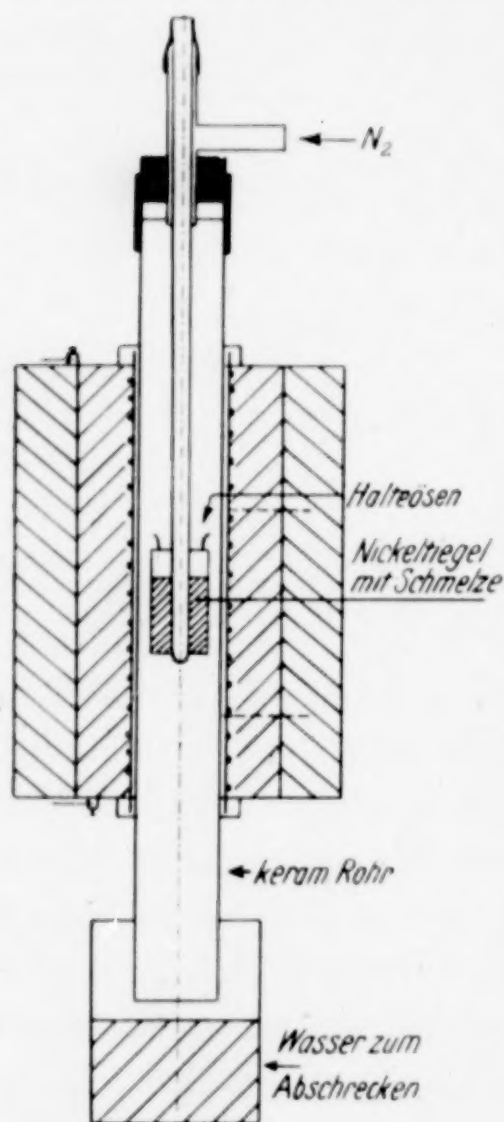


Abb. 6

benutzt. Der Tiegel mit der Substanz konnte so durch Fallenlassen schnell in einen unten angebrachten und gekühlten Kupferzylinder gelangen, vgl. Abb. 6. Als Tiegelmasse hat sich Nickel als am geeignetsten herausgestellt. Es läßt sich ohne weiteres bis zu 1300° C benutzen. Eisen dagegen ist überhaupt nur unterhalb 1150° C verwendbar, da Kohlenstoff immer zugegen ist und vom Eisen aufgenommen wird. Kohletiegel ließen sich infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit nur sehr schlecht abschrecken. Außerdem drang die Cyanidschmelze in das Gefüge ein.

Aus den Vorversuchen ergab sich als Hauptschwierigkeit bei der Gleichgewichtsbestimmung die Rettung des Calciumcyanides auf Temperaturen unterhalb 350° C. Versuche unter gleichen Bedingungen, bei denen man den Tiegel mit dem Reaktionsprodukt in den von außen mit

fester Kohlensäure gekühlten Kupferzylinder fallen ließ, gaben so verschiedene Werte, daß es unmöglich war, auf diese Weise zuverlässige Ergebnisse zu bekommen. Die Unterschiede bei den Versuchen wurden einzig und allein durch die bei den einzelnen Bestimmungen verschiedenen Abschreckzeiten hervorgerufen. Es mußte also auch die Abschreckzeit mit berücksichtigt werden.

Um eine definierte Abschreckzeit zu haben, wurde die Zeit, in der die Substanz von der Versuchstemperatur bis 600° C abgekühlt war, als solche angesehen, und diese wurde mit der Stoppuhr gemessen.

¹⁾ + Kohlenstoff (Acetylenruß).

Als unterste Grenze wurde 600°C genommen, da sich bis zu dieser Temperatur die Abschreckzeit optisch verfolgen läßt. Bei den verhältnismäßig schnellen Abschreckzeiten, kann die Zersetzung des Calciumcyanides in dem Temperaturintervall von $600\text{--}350^{\circ}\text{C}$ ohne weiteres vernachlässigt werden.

Wie man aus den untenstehenden Versuchsergebnissen ersehen kann, läßt sich das Gleichgewicht infolge der überaus schnellen Cyanidzerfallsgeschwindigkeit nur durch Extrapolation aus verschiedenen schnellen Abschreckzeiten bestimmen. Zeiten von 10 bis 50 Sekunden wurden erreicht durch Fallenlassen des Nickeltiegels in den mehr oder weniger stark gekühlten Kupferzylinder, Abschreckzeiten von 3—10 Sekunden durch Ausfließenlassen der Schmelze auf gekühltes Kupfermetall. Die schnellsten Zeiten erhielt man durch Abschreckung des Tiegels oder nur der Schmelze mit Wasser, oder um Blausäureverluste zu vermeiden, mit schwach alkalischem Wasser. Bei der Abschreckung der Schmelze mit Wasser konnte die Zeit nur geschätzt werden. Die eigentliche Abschreckzeit liegt hier noch unterhalb 0,5 Sekunden, hinzu kommt noch eine Fallzeit der Schmelze von 0,4 Sekunden, so daß sich eine Gesamtaberschreckzeit von ungefähr 0,8 Sekunden ergibt.

Bei den Abschreckversuchen mit Wasser konnte dann, da sich in diesem Falle die Schmelze gleich in dem Wasser löst, nur das Verhältnis von Cyanid zu Cyanamid in der Lösung bestimmt werden, ohne eine absolute Einwaage machen zu können. Dieses Verhältnis genügt aber zur Festlegung des Gleichgewichtszustandes.

Das Ausfließenlassen der Schmelze wurde durch folgende Anordnung ermöglicht: Der Nickeltiegel war am Boden mit einem Loch versehen, das durch das Thermoschutzrohr zuerst verschlossen war. Von oben her konnte man dann das Schutzrohr etwas hochziehen, so daß die Schmelze ausfließen konnte, vgl. auch Abb. 6. Wie hieraus schon hervorgeht, wurde die Temperatur in der Schmelze selbst gemessen. Zum Schutze des Pythagorasschutzrohres gegen die Cyanidschmelze wurde dieses noch mit einer dünnen Kohlehülse versehen.

Es wurde nun zuerst einmal bei einer Temperatur der Cyanidgehalt in Abhängigkeit von der Abschreckzeit bestimmt. Um bei der schnellsten Abschreckung durch Wasser einen möglichst gesicherten Wert zu erhalten, wurden 3—5 Parallelbestimmungen ausgeführt. Bei 1170°C , also dicht über dem Erstarrungspunkt des Systems ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 4

Abschreck- zeit in Sek.	Mol-% N als Cyanid		Abschreck- zeit in Sek.	Mol-% N als Cyanid	
	Einzelwerte	Mittelwerte		Einzelwerte	Mittelwerte
0,8	47,8	46,7	2,2 5,0 20—25	44,8	31,1 15,5 0,44
	47,6			—	
	46,5			—	
	47,1			—	

Für die Bestimmungen wurden 3—10 g Substanz verwandt. Bemerkt sei noch, daß vor jedem Versuch erst durch thermische Analyse der Erstarrungspunkt des Systems neu bestimmt und mit Hilfe dieses Punktes das Thermoelement geeicht wurde, Abb. 7.

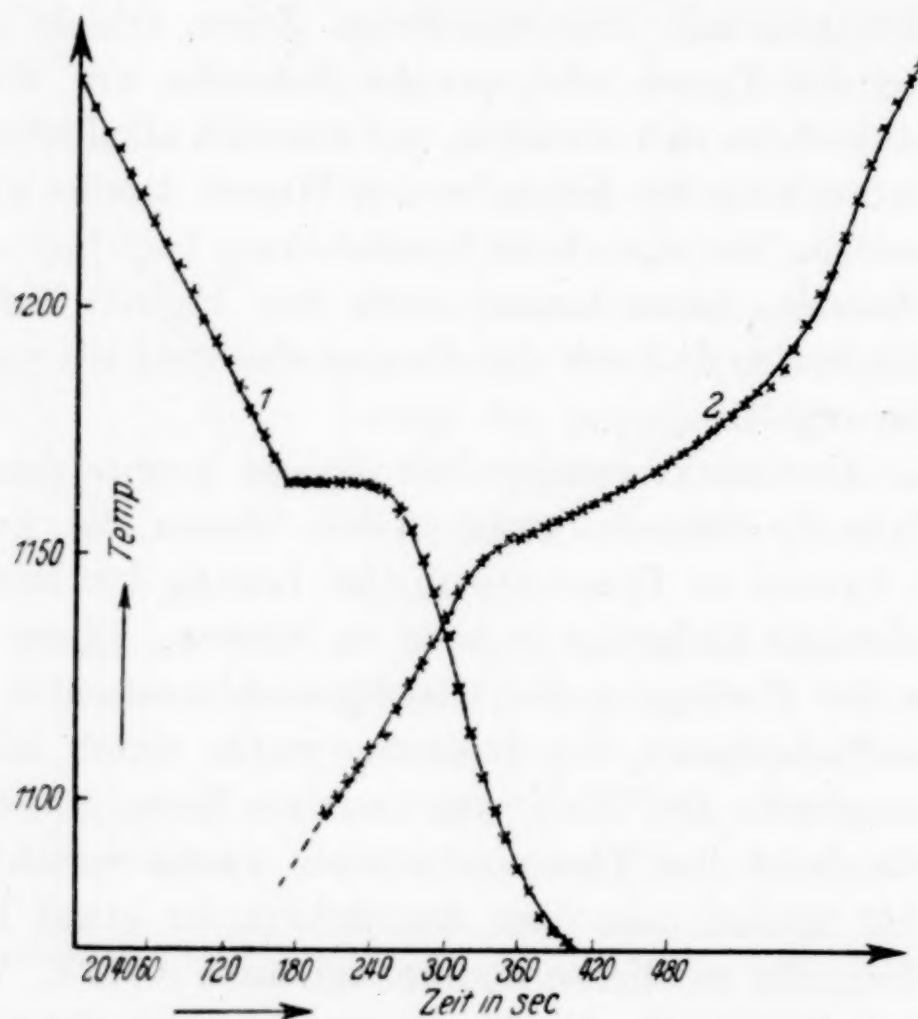


Abb. 7. Thermische Analyse

Kurve 1 = Abkühlungskurve; Kurve 2 = Anheizkurve

Die Werte sind in Abb. 8, Kurve 1 aufgetragen. Durch Extrapolation ließe sich das Gleichgewicht bestimmen. Durch das überaus starke Abfallen des Cyanidgehaltes mit der Abschreckzeit läßt sich aber auf diese Weise kein zuverlässiger Wert ermitteln. Zu einem weitaus genaueren Ergebnis gelangt man durch logarithmische Extrapolation. In Abb. 9 ist der Logarithmus der Cyanidkonzentration in Abhängigkeit von der Abschreckzeit aufgetragen. Die 4 Punkte liegen fast auf einer

Geraden. Man erhält bei geradliniger Extrapolation einen Wert von 60% Cyanid. Bei Berücksichtigung der schwachen Krümmung dagegen 61–63% Cyanid. Das Gleichgewicht liegt also bei 1170° C bei ungefähr 62%.

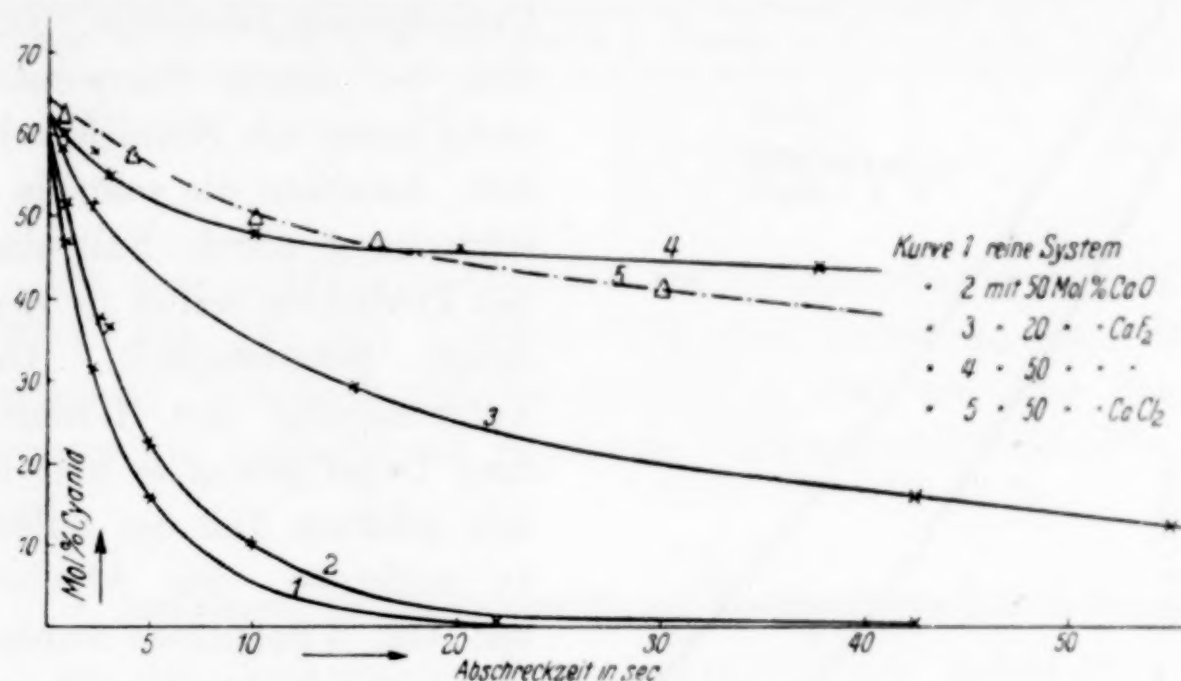


Abb. 8. Abhängigkeit des Cyanidgehaltes von der Abschreckzeit bei 1170° C

Mit der gleichen Versuchsanordnung wurde die Abhängigkeit des Cyanidgehaltes von der Abschreckzeit bei 1240° bestimmt.

Tabelle 5

Abschreck- zeit in Sek.	Mol-% N als Cyanid		Abschreck- zeit in Sek.	Mol-% N als Cyanid	
	Einzelwerte	Mittelwerte		Einzelwerte	Mittelwerte
0,8	64,0	61,9	2,5	—	40,7
	63,0		3,5	—	33,4
	59,0		5,5	—	19,5
	61,4		9	—	10,55
	62,1		15	—	2,15
2,0	—	44,8			

Durch logarithmische Extrapolation ergibt sich das Gleichgewicht zu 79% Cyanid (Abb. 9, S. 20).

Gleichgewichtsbestimmungen bei noch höheren Temperaturen gestalten sich insofern schwieriger, als die Verdampfung des Calciumcyanides schon recht beträchtlich wird. Bei 1240° C verdampfen von 2 g Substanz in 1¼ Stunde 1,4 g. Daß es sich hierbei um eine Verdampfung von Calciumcyanid und nicht von Cyanamid handelt, ersieht man daraus, daß Cyanamid ohne Kohlenstoff nicht verdampft. Außerdem trat bei noch höheren Temperaturen durch Dissoziation Calciumcarbid auf, da in einer Stickstoffatmosphäre bei gewöhnlichem Druck gearbeitet wurde.

Anschließend wurden die Gleichgewichtsbestimmungen im reinen System unterhalb des Erstarrungspunktes vorgenommen, und zwar

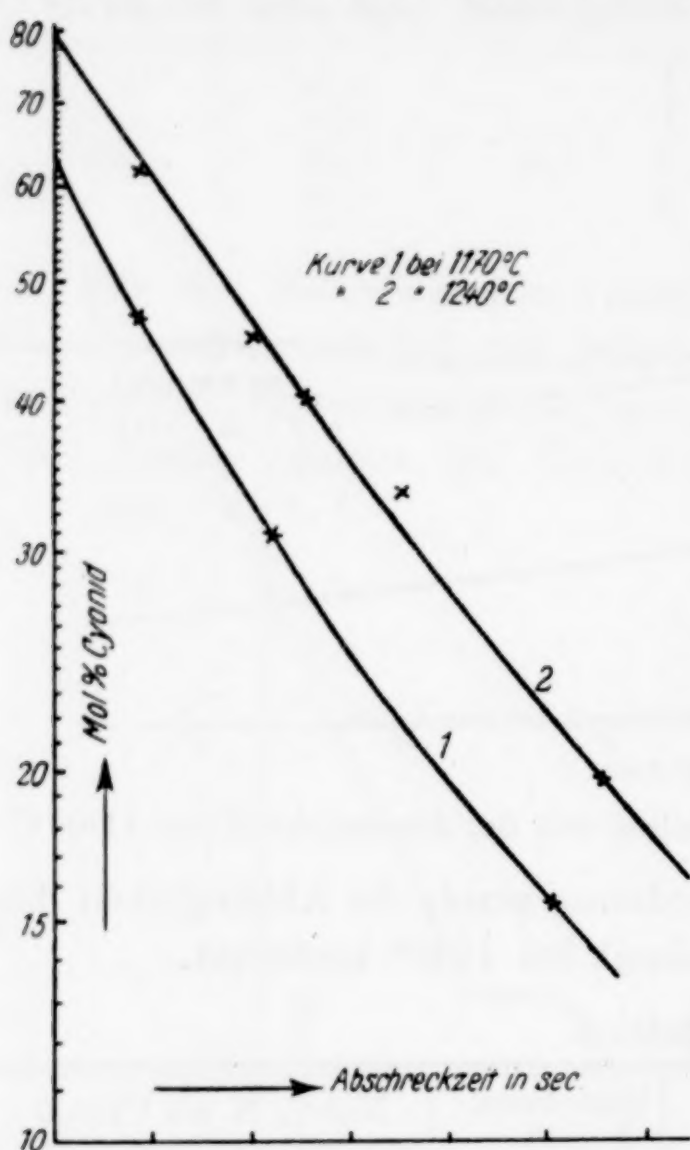


Abb. 9. Abhängigkeit des Cyanidgehaltes von der Abschreckzeit im reinen System

wurde hier nur bei zwei verschiedenen Abschreckzeiten der Cyanidgehalt bestimmt. Da es sich bei diesen Temperaturen nicht mehr um Schmelzen handelt, bereitete die schnelle Abschreckung durch Fallenlassen des Produktes selber in Wasser einige Schwierigkeit. Durch Vergrößerung des Loches in dem Tiegel gelang es aber doch den größten Teil der Substanz zu entfernen. Die Abschreckzeit von 3 Sekunden wurde erreicht durch Abschreckung des gesamten Tiegels mit Wasser (vgl. Tabelle 6).

Die Versuche wurden vorgenommen, indem man das Produkt über 1164°C erhitze und so erst ein Schmelzen herbeiführte und dann mit der Temperatur langsam herunter-

Tabelle 6

Temperatur in °C	Mol-% N als Cyanid bei einer Abschreckzeit von		
	3,0 Sek.	0,8 Sek.	log. extrapol. Werte auf 0 Sek.
1130	1,34	2,56	3
1050	0,12	0,25	0,3
1000	—	0,08	0,1

ging. Aber auch ohne die Substanz vorher zu schmelzen, gelangt man zu demselben Ergebnis, nur ist in diesem Falle die Reaktionszeit länger. Die Werte bei 1130°C sind von beiden Seiten her bestimmt worden: Durch vorhergehendes Schmelzen ergab sich 2,65% N als Cyanid bei einer Abschreckzeit von 0,8 Sekunden und 1,18% bei 3 Sekunden, ohne vorhergehendes Schmelzen 2,47% bei 0,8 Sekunden Abschreckzeit und 1,5% bei 3 Sekunden.

Die extrapolierten Gleichgewichtswerte sind nochmals in nachstehender Tabelle 7 zusammengestellt und in Abb. 5 aufgetragen.

Tabelle 7

Temp. in °C	Mol-% N als Cyanid	Temp. in °C	Mol-% N als Cyanid
1000	0,1	1170	62
1050	0,3	1240	79
1130	3		

Mit dem plötzlichen Absinken des Cyanidgehaltes von 62% bei 1170° C auf 3% bei 1130° C fällt das Erstarren des Systems zusammen. Oberhalb 1164° C handelt es sich um eine Schmelze, darunter um kristallisierte Produkte. Theoretische Behandlung vgl. S. 26.

4. Bestimmung des Gleichgewichtes bei Gegenwart von Calciumfluorid

An der Versuchsanordnung wurde nichts geändert. Zuerst wurde untersucht, ob durch die Gegenwart von Calciumfluorid das Gleichgewicht in der einen oder anderen Richtung verschoben wird.

Um auf jeden Fall eine vollständige Lösung zu haben, wurde mit einer Verdünnung von 50 Mol-% Calciumfluorid gearbeitet, und wieder aus den verschiedenen Abschreckzeiten das Gleichgewicht extrapoliert.

Tabelle 8

Abschreckzeit in Sek.	Mol-% N als Cyanid		Abschreckzeit in Sek.	Mol-% N als Cyanid	
	Einzelwerte	Mittelwerte		Einzelwerte	Mittelwerte
Temperatur 1220°C			Temperatur 1120°C		
0,8	71,2 69,3 69,2	69,9	0,8	45,7 44,4 43,4	44,5
4,5	—	62,2	2,2	—	42,5
5,0	—	61,2	5	—	40,5
Temperatur 1170°C			Temperatur 1070°C		
0,8	55,9 64,3 60,8 59,1 60,0	60,0	0,8	32,5 32,0 31,5	32,0
2,2	—	57,6	2,0	—	31,0
3,0	—	54,4	5,0	—	29,1
10	—	48,2	Temperatur 1000°C		
20	—	46,1	0,8	21,8 21,5 23,9	22,4
35–40	—	43,7	2,0	—	21,5
			5,0	—	20,0

Die extrapolierten Werte für die einzelnen Temperaturen sind in nachstehender Tabelle 9 zusammengetragen.

Tabelle 9

Temp. in °C	Mol-% N als Cyanid	Temp. in °C	Mol-% N als Cyanid
1000	23,0	1170	62,5
1070	32,5	1220	73,0
1120	46,0		

Ähnlich wie im reinen System bei 1164° C erhält man im calciumfluoridhaltigen System durch thermische Analyse einen Erstarrungspunkt bei 953° C. Bis zu dieser Temperatur hat man es also mit Schmelzen zu tun. Unterhalb dieser Temperatur ist das System erstarrt. Bei 920° C wurden verschiedene Versuche angestellt, Cyanid neben Cyanamid zu bestimmen, doch es gelang niemals, Cyanid nachzuweisen. Wie aus Abb. 10 zu ersehen ist, ist auch im calciumfluoridfreien System der Cyanidgehalt bei dieser Temperatur auf Null gesunken.

Vergleicht man die Gleichgewichtswerte im reinen System mit denen im calciumfluoridhaltigen, so sieht man ohne weiteres, daß das Gleichgewicht durch die Gegenwart von Calciumfluorid nicht oder nur innerhalb der Fehlergrenze, verschoben sein kann. Hierzu dürfen natürlich nur solche Werte benutzt werden, bei denen es sich in beiden Fällen um Schmelzen handelt. Auffallend ist die geringe Cyanidzerfallsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Calciumfluorid.

Die Gleichgewichtsbestimmung im reinen System ist mit verhältnismäßig großen Fehlern behaftet. Aus der Unsicherheit der geschätzten Abschreckzeit zu 0,8 Sekunden ergibt sich ein Schwanken der Werte um $\pm 2,5$ Mol-% Cyanidstickstoff. Hieraus kann die Fehlergrenze des extrapolierten Gleichgewichtswertes zu ungefähr $\pm 5\%$ geschätzt werden. Im calciumfluoridhaltigen System ist dagegen durch die nicht so starke Abhängigkeit des Cyanidgehaltes von der Abschreckzeit die Ungenauigkeit des extrapolierten Wertes nur $\pm 2-3\%$ Stickstoff.

5. Abhängigkeit des Cyanidgehaltes von der Abschreckzeit bei verschiedenen Verdünnungen und Verdünnungsmitteln

Bevor auf die verschieden starke Abhängigkeit des Cyanidgehaltes von der Abschreckzeit eingegangen wird, sollen die Versuche bei einer anderen Calciumfluoridkonzentration und einer Verdünnung durch 50 Mol-% Calciumoxyd besprochen werden.

Tabelle 10
Verdünnung mit 20 Mol-% Calciumfluorid
Temperatur 1170°C

Abschreck- zeit in Sek.	Mol-% N als Cyanid		Abschreck- zeit in Sek.	Mol-% N als Cyanid	
	Einzelwerte	Mittelwerte		Einzelwerte	Mittelwerte
0,8	58,1	58,6	2,2	—	51,5
	59,3		15	—	29,1
	58,2		40—45	—	16,0
	57,8		55	—	12,5
	58,0				

Die Abhängigkeit des Cyanidgehaltes von der Abschreckzeit im reinen System, bei 20 Mol-% und 50 Mol-% Calciumfluorid ist für die Temperatur 1170°C in Abb. 8, S. 19 zusammen aufgetragen.

Als wesentliches ergibt sich aus dem Vergleich der Werte bei Verdünnung durch 20 und 50 Mol-% Calciumfluorid, daß durch größere Verdünnung der zeitliche Cyanidabfall lange nicht so stark ist. Je größer die Verdünnung ist, desto weniger Cyanid zerfällt bei einer gegebenen Abschreckzeit. Aus Abb. 8, Kurve 3 und 4 zeigt sich, daß z. B. bei einer Abschreckzeit von 10 Sekunden bei Verdünnung durch 50 Mol-% Calciumfluorid ungefähr 48% Cyanid und bei 20 Mol-% ungefähr 35% Cyanid gefunden

werden; d. h. ändert sich das Verhältnis von $(\text{Ca}(\text{CN})_2 + \text{CaCN}_2 + \text{C}) : \text{CaF}_2$ von 1:1 auf 4:1, so sinkt der Cyanidgehalt von 48 auf 35%.

Bei Heranziehung der Werte im reinen System (der entsprechende Wert bei 10 Sekunden Abschreckung beträgt 5% Cyanid) sieht man,

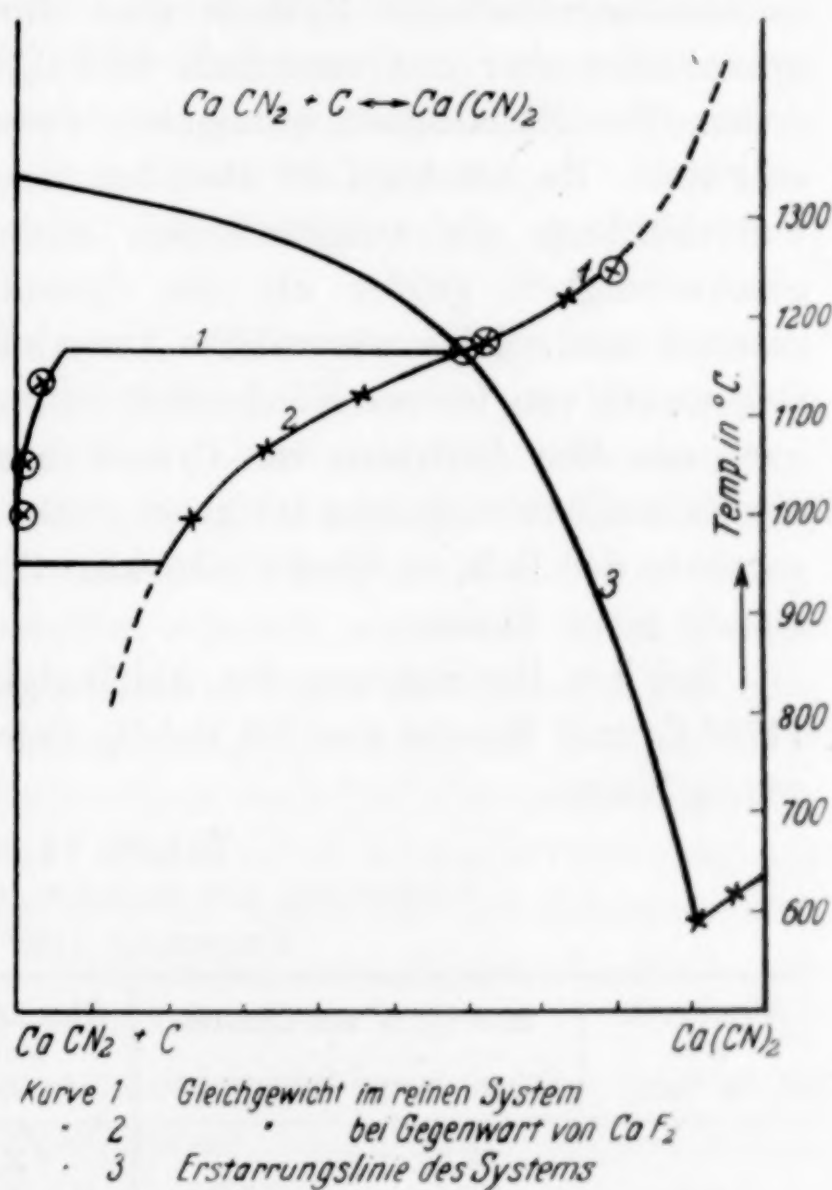


Abb. 10

daß dieser starke Abfall nicht nur durch die noch geringere Verdünnung hervorgerufen werden kann, sondern wahrscheinlich noch durch andere Faktoren bedingt wird. Erstens ergibt sich durch die positive Wärmetönung des Cyanidzerfalles, daß bei starkem zeitlichem Zerfall das Produkt länger auf höherer Temperatur gehalten wird. Da die Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur größer ist, verstärkt sich in diesem Falle noch der Cyanidzerfall. Zweitens muß beim Abschrecken im reinen System schon bei Temperaturen kurz unter 1164°C Calciumcyanamid auskristallisieren, da seine Löslichkeit im System überschritten wird, vgl. Abb. 10. Hierdurch wird der Cyanidgehalt der Schmelze gesteigert und somit wächst auch die Reaktionsgeschwindigkeit des Cyanidzerfalles. Im calciumfluoridhaltigen System wird die Löslichkeit des Calciumcyanamides aber erst unterhalb 953°C , also bei Temperaturen, bei denen die Zerfallsgeschwindigkeit wesentlich geringer ist, überschritten. Zu beachten ist aber bei dieser Betrachtung, daß starke Unterkühlung als ausgeschlossen und daß die Kristallisationsgeschwindigkeit größer als die Cyanidzerfallsgeschwindigkeit angesehen wird. Eine wesentliche Unterkühlung der Schmelze ist bei Gegenwart von festem Kohlenstoff kaum zu erwarten. Ferner folgt auch aus dem Auftreten von Cyanid in abgeschreckten Proben, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit größer sein muß. Wäre das Umgekehrte der Fall, so dürfte man kein Cyanid im kristallisierten Zustande mehr finden.

Bei der Bestimmung der Abhängigkeit des Cyanidzerfalles bei 1170°C und Zusatz von 50 Mol-% Calciumoxyd ergaben sich folgende Werte.

Tabelle 11
Verdünnung mit 50 Mol-% Calciumoxyd
Temperatur 1170°C

Abschreckzeit in Sek.	Mol-% N als Cyanid		Abschreckzeit in Sek.	Mol-% N als Cyanid	
	Einzelwerte	Mittelwerte		Einzelwerte	Mittelwerte
0,8	53,3	51,3	3,0	—	36,6
	50,5		5	—	22,5
	50,2		10	—	10,1
2,5	—	37,4	40—45	—	0,56

Bei Zusatz von 50 Mol-% Calciumoxyd sinkt der Cyanidgehalt fast genau so stark wie im reinen System, vgl. Abb. 8, Kurve 2. Dabei ist aber zu beachten, daß durch die geringe Calciumoxydlöslichkeit auch nur eine schwache Verdünnung vorliegt. Aus der thermischen

Analyse ergibt sich eine solche von 7—10 Mol-%. Für den Verdünnungseffekt sind aber nur diese gelösten Mol-% maßgeblich, ferner gilt bei Verdünnung mit Calciumoxyd dasselbe, wie bereits oben beim reinen System ausgeführt.

Um also bei einer gegebenen Schmelztemperatur und gegebener Abschreckzeit eine möglichst gute Cyanidausbeute zu erhalten, ist nicht nur eine starke Verdünnung günstig, sondern im verstärkten Maße ein Mittel, das den Erstarrungspunkt des Systems herabsetzt.

6. Gleichgewichtsbestimmung bei Verdünnung mit 50 Mol-% Calciumchlorid

Um diesen Verdünnungseffekt, aber auch die Unabhängigkeit des Gleichgewichtes noch an einem anderen Flußmittel zu zeigen, wurden Versuche mit Verdünnung durch Calciumchlorid angestellt. Das hierzu erforderliche Calciumchlorid wurde vorher durch Überleiten von trockener Salzsäure bei ungefähr 400° C getrocknet. Eine Entwässerung im Hochvakuum bei 250—300° C ergab ebenfalls hochprozentiges Chlorid.

Für die Versuche wurde genau, wie bei den obigen von Calciumcyanamid und Ruß ausgegangen, die Substanz so gut wie es eben bei der Empfindlichkeit des Calciumchlorids gegenüber Wasserdampf ging, im Mörser verrieben und zur Pille gepreßt. Bei den darauf angestellten Versuchen traten aber Schwierigkeiten auf.

Beim Erhitzen des Produktes schmolz, wenn man es auch noch so schnell vornahm, erst das Calciumchlorid mit wenig Cyanamid, diese Schmelze ist sehr dünnflüssig und lief daher aus der gepreßten Pille heraus. Zum Schluß schwamm dann auf der verhältnismäßig schweren Schmelze das lockere Cyanamid-Kohlepulver und reagierte schlecht zu Cyanid und wurde auch nicht vor der Schmelze aufgenommen. Rühren und Durchblasen von Stickstoff durch die Schmelzen führte ebenfalls nicht zum Ziel.

Etwas weiter kam man schon folgendermaßen: In den Tiegel gibt man erst, vorher zur Pille gepreßt, eine genau gewogene Menge Cyanamid und Ruß, erhitzt sie über 1164° C und läßt langsam abkühlen. Man erhält so eine am Boden des Tiegels fest anhaftende erstarrte Schmelze von Cyanamid und Kohlenstoff. Hierauf gibt man eine entsprechend der Cyanamideinwaage berechnete Menge Calciumchlorid hinzu und erhitzt von neuem. Dabei schmilzt das Calciumchlorid zuerst und kann dann das Cyanamid langsam lösen. Hiernach ausgeführte Versuche ergaben schon weitaus zuverlässigere Werte, doch

traten immer noch große Differenzen zwischen den einzelnen Ergebnissen auf. Scheinbar lösten sich von dem festen Cyanamid am Tiegelboden doch wiederum einige Teilchen ab und schwammen auf der Schmelze, ohne gelöst zu werden.

Die besten Ergebnisse wurden aber auf folgende Weise erzielt. In diesem Falle diene als Ausgangsmaterial nicht Calciumcyanamid, sondern Calciumcyanid mit 50 Mol-% Calciumchlorid. Das Gemisch konnte infolge seiner großen Empfindlichkeit gegenüber Luftwasserdampf nicht im Mörser gerieben und auch nicht zur Pille gepreßt werden. Der Tiegel mit der Substanz wurde, so schnell es ging, in den schon auf 1200—1300° C heißen Ofen gebracht, dann die Versuche wie üblich ausgeführt. Das schnelle Anheizen ist dabei Hauptbedingung, da hierdurch der Cyanidzerfall in dem Gebiet von 400 bis 800° C zurückgedrängt wird. Die Ergebnisse für 1170° C und 50 Mol-% Verdünnung sind in nachstehender Tabelle 12 festgelegt.

Tabelle 12

Abschreckzeit in Sek.	Mol-% N als Cyanid		Abschreckzeit in Sek.	Mol-% N als Cyanid	
	Einzelwerte	Mittelwerte		Einzelwerte	Mittelwerte
0,8	62,0	62,2	10	—	49,0
	61,5		16	—	46,5
	63,0		30	—	41,5
4	—	57,4			

Aus Abb. 8 läßt sich das Gleichgewicht zu 63,5% Cyanid extrapolieren. Eine wesentliche Verschiebung tritt also auch mit Calciumchlorid nicht ein. Ebenfalls ist die Abhängigkeit des Cyanidgehaltes von der Abschreckzeit fast die gleiche, wie bei Verdünnung durch 50 Mol-% Calciumfluorid.

Es sollte noch in Übereinstimmung mit den Versuchen mit Calciumfluorid die Abhängigkeit des Cyanidgehaltes bei Verdünnung durch 20 Mol-% Calciumchlorid bestimmt werden. Bei dieser Verdünnung konnte aber wiederum auch mit Calciumcyanid keine homogene Schmelze erzielt werden. In dem Temperaturgebiet bis 1000° C wird wohl durch die schwache Verdünnung die Löslichkeit des Calciumcyanides und Cyanamides überschritten. Es scheidet sich festes Cyanamid aus, das sich dann bei den höheren Temperaturen kaum wieder löst.

7. Theoretische Betrachtungen

Die obigen Versuche haben also ergeben, daß in der Schmelze ein Gleichgewicht zwischen Calciumcyanamid und Cyanid besteht und

von der Temperatur ziemlich stark abhängig ist, vgl. Abb. 10. In dem untersuchten Temperaturintervall wurde durch den Stickstoffdruck von 1 Atm. die Carbidbildung zurückgedrängt. Aus diesem Grunde kann die Dissoziation in der nachfolgenden Betrachtung unberücksichtigt bleiben.

Das System Calciumcyanamid–Cyanid ist monovariant. Für eine bestimmte Temperatur liegt das Verhältnis Cyanid–Cyanamid eindeutig fest. Phasentheoretisch gesehen, bedeutet das aber, daß nur 3 Phasen nebeneinander bestehen können. Im reinen System sind dies oberhalb 1164°C : 1. Die Gasphase, in der Hauptsache bestehend aus Calciumcyaniddampf; der Cyaniddampfdruck ist bei den angewandten Temperaturen noch sehr gering. 2. Die feste Kohlenstoffphase, denn nur ein sehr geringer Teil wird sich in der Schmelze lösen und 3. eine flüssige Phase. Demnach können Calciumcyanid und Cyanamid nur eine einzige flüssige Phase bilden. Es muß also eine vollständige Lösung eintreten.

Geht man mit der Temperatur langsam herunter, so bildet sich in der Schmelze das der Temperatur entsprechende Gleichgewicht aus, d. h., man bewegt sich auf der Gleichgewichtslinie entlang. Bei 1164°C schneidet nun diese die Erstarrungslinie des Schmelzdiagrammes Calciumcyanamid–Cyanid. In diesem Punkte beginnt jetzt sich festes Cyanamid auszuschcheiden, das bedeutet aber, daß das System durch das Auftreten einer weiteren Phase nonvariant wird. Zu- oder Abgabe von Wärme verändert die Temperatur nicht, sondern nur das Mengenverhältnis der einzelnen Phasen. Erst wenn die gesamte Schmelze verschwunden ist, sich alles als festes Cyanamid abgeschieden hat, sinkt durch Wärmeentzug die Temperatur weiter. Bei diesem nonvarianten Punkt wird einmal die Schmelzwärme von Calciumcyanamid und ferner der Gleichgewichtslage entsprechend ungefähr 60% der Reaktionswärme des Cyanidzerfalles frei.

Unterhalb 1164°C dürfte demnach kein Cyanid mehr gefunden werden. Wenn dies aber trotzdem der Fall ist, so kann es nur in derselben Phase wie Calciumcyanamid auftreten. Es bildet also Mischkristalle. Die für die Temperatur unterhalb 1164°C gefundenen Cyanidwerte geben den Wert des für die entsprechende Temperatur stabilen Mischkristalles.

Bei dem Erstarrungspunkt von Calciumcyanamid mit Kohlenstoff handelt es sich um einen Punkt der Erstarrungslinie des Systems Calciumcyanid–Cyanamid. Bei 1164°C beginnt bei einer Konzentration von 60 Mol-% Calciumcyanid und 40 Mol-% Cyanamid sich

festes Cyanamid abzuschneiden. In diesem Punkt schneiden sich die Erstarrungslinie und die Gleichgewichtslinie. Es ist deshalb der einzige thermodynamisch stabile Punkt der Erstarrungslinie. Genau wie Calciumcyanid sich bei seinem Schmelzpunkt zu Cyanamid zersetzt, gelingt es nicht, Calciumcyanamid und Kohlenstoff bis zu dem Schmelzpunkt des reinen Cyanamides zu erhitzen, da es schon vorher durch Bildung von Cyanid geschmolzen ist.

Eigentlich handelt es sich bei dem betrachteten System um ein Dreikomponentensystem: Calciumcyanamid–Kohlenstoff–Calciumcyanid. Die Löslichkeit des Kohlenstoffes kann aber in dem betrachteten Temperaturintervall als konstant angesehen werden. Aus diesem Grunde ergibt sich auch eine Unabhängigkeit des Gleichgewichtes Cyanid–Cyanamid von der Kohlenstoffkonzentration. Die Behandlung des Systems als Dreikomponentensystem bringt nur Erschwerung, aber keine größere Genauigkeit mit sich.

Dagegen ist bei Einführung von Calciumfluorid oder Calciumcarbid das System unbedingt als Dreikomponentensystem zu behandeln. In dem System Calciumfluorid–Cyanamid–Cyanid z. B. sind fast alle Erstarrungspunkte labil, da das Verhältnis Cyanamid–Cyanid nicht gewählt werden kann, sondern durch die Temperatur festgelegt ist. Auf einen Punkt des Systems soll noch näher eingegangen werden, und zwar auf den Erstarrungspunkt bei Gegenwart von 20 Mol-% Calciumfluorid. Von H. H. FRANCK und H. HEIMANN¹⁾ war das Eutektikum mit Calciumfluorid bei 953° C und 20 Mol-% Fluorid bestimmt worden. Wie man aus Abb. 11 ersieht, handelt es sich hierbei nicht etwa um den ternären, eutektischen Punkt des Systems, dieser muß ja unterhalb 595° C (Eutektikum–Cyanid–Cyanamid) liegen, sondern um einen Punkt der eutektischen Linie, die von der Cyanamid–Fluoridseite ausgeht. Die genaue Zusammensetzung bekommt man folgendermaßen: Bei 953° C liegt das Gleichgewicht Cyanamid–Cyanid ungefähr bei 20 Mol-% Cyanid. Bei 953° C erstarrt also eine Zusammensetzung von 20 Mol Calciumfluorid, 20 Mol Calciumcyanid und 80 Mol Calciumcyanamid.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich für das carbidhaltige System anstellen. Zu beachten ist also, daß man oberhalb 1146° C, dem Eutektikum bei Gegenwart von Carbid, bei der Azotierung nicht zu Cyanamid und auch nicht zu Cyanid, sondern sozusagen zu dem entsprechenden Gleichgewicht Cyanid–Cyanamid azotiert. Hierdurch muß sich aber oberhalb 1146° C die Azotierwärme dauernd ändern,

¹⁾ H. H. FRANCK u. H. HEIMANN, Z. Elektrochem. 1927, 469.

und zwar kleiner werden, da die Reaktion Cyanamid zu Cyanid endotherm ist. Näheres vgl. weiter unten.

Im Anschluß hieran sei noch etwas über die Reaktionsgeschwindigkeit gesagt. Aus den oben angestellten Versuchen bei 1170°C über die Abhängigkeit des Cyanidgehaltes von der Abschreckzeit im reinen System ergibt sich bei diesen Temperaturen eine Halbwertszeit des Cyanidzerfalles zu ungefähr 3 Sekunden. Man hat es also

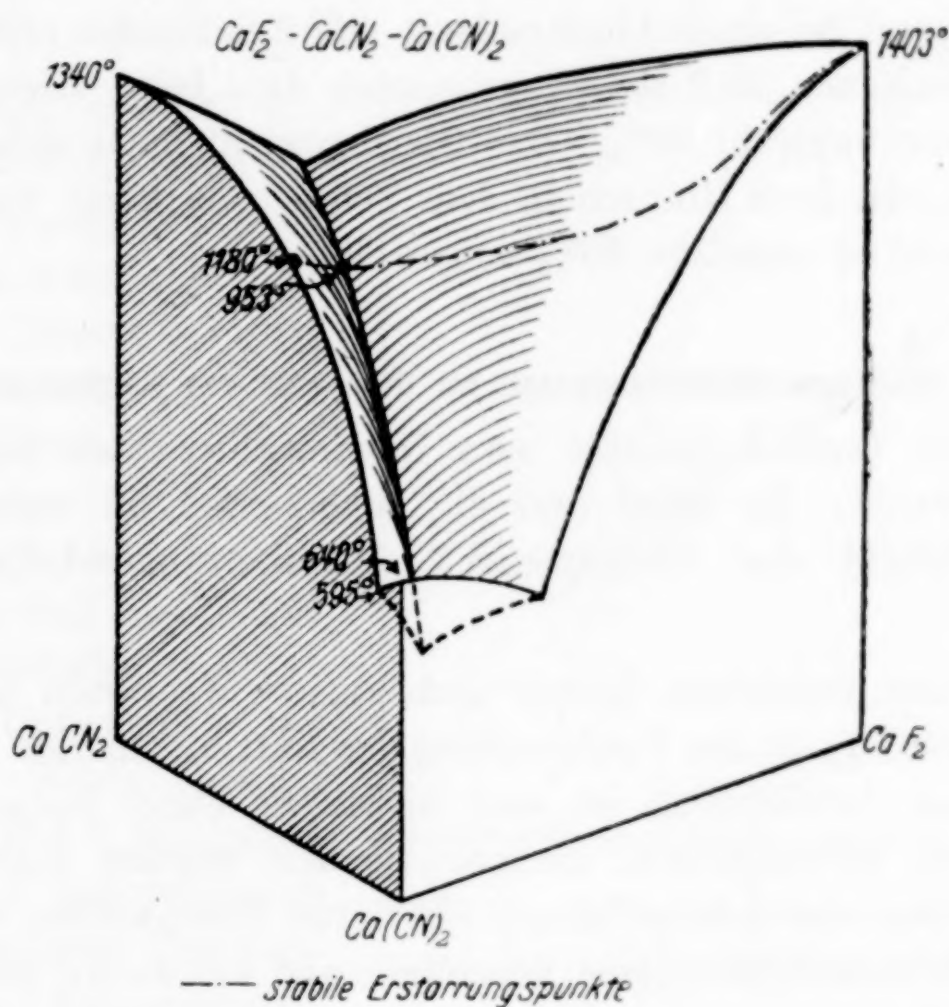


Abb. 11

mit einer überaus schnell verlaufenden Reaktion zu tun, aber auch die entgegengesetzte Reaktion verläuft verhältnismäßig schnell. So erhält man z. B. ähnlich dem durch thermische Analyse bestimmten Erstarrungspunkt beim Anheizen einen Knick in der Temperaturkurve bei 1164°C , natürlich bei weitem nicht so deutlich, vgl. Abb. 7.

Der schwächere Temperaturanstieg in diesem Gebiet deutet aber auf das Einsetzen der Cyanidbildung hin. Um dies möglichst auch quantitativ zu bestätigen, wurde folgender Versuch gemacht: Calciumcyanamid und Kohlenstoff wurden so schnell es der Ofen zuließ, von 1000 auf 1170°C erhitzt, dann sofort abgeschreckt und analysiert.

Tabelle 13

Zeit in Minuten	Temperatur in °C	Zeit in Minuten	Temperatur in °C
0	1075	5	1145
1	1090	6	1155
2	1105	7	1160
3	1120	8	1165
4	1135	9	1170

Analyse: Bei einer Abschreckzeit von 2 Sekunden ergab sich ein Cyanidgehalt von 29,8 Mol-% gegenüber dem beim Gleichgewichtszustand von ungefähr 33%. Das Gleichgewicht hatte sich also beim Verweilen von 2—3 Minuten in dem Temperaturgebiet von 1160 bis 1170° schon zu ungefähr 90% eingestellt.

8. Gleichgewichtsbestimmungen bei Gegenwart von Natriumchlorid

In der Technik benutzt man Natriumchlorid als Zusatz beim Schmelzcyanid. Es stand nun die Frage offen, in welcher Weise Natriumchlorid das Gleichgewicht Calciumcyanamid-Cyanid verschiebt.

Bei den Versuchen konnte nicht mehr in offenen Tiegel gearbeitet werden, da die Verdampfung des Natriumchlorids über 1000° schon ganz beträchtlich ist und hierdurch dann Konzentrationsänderungen hervorgerufen werden. Benutzt wurden deshalb kleine Eisenbomben von 8,5 cm Länge, die durch Zuschweißen von Eisenrohr, 12/15 mm Durchmesser, hergestellt und mit 5—6 g Substanz gefüllt wurden.

Die Versuche wurden mit verschiedener Natriumchloridkonzentration bei 1000° C ausgeführt. Die Erhitzungszeit war $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, bei geringerer Natriumchloridkonzentration bis 4 Stunden. Abgeschreckt wurden die Bomben durch Fallenlassen in gesättigte Calciumchloridlösung. Die Abschreckzeit bis 600° C herunter, beobachtet an der Außenwand der Eisenbombe, betrug weniger als 2 Sekunden. Abschreckungen mit gewöhnlichem Wasser ergaben fast die dreifache Zeit. Bei der verhältnismäßig tiefen Temperatur von 1000° C und der starken Verdünnung konnten bei diesen schnellen Abschreckzeiten die gefundenen Werte ohne weiteres als Gleichgewichtswerte angesehen werden. Analysiert wurde Cyanamid, Cyanid und Chlorid. Die gefundenen Werte sind in nachstehender Tabelle 14 zusammengefaßt und in Abb. 12 eingetragen.

Tabelle 14

Verdünnung in Mol-% Natriumchlorid	Mol-% Stickstoff als Cyanid	Verdünnung in Mol-% Natriumchlorid	Mol-% Stickstoff als Cyanid
45,6	35,8	66,0	72,5 (*)
45,85	38,75	66,1	70,5 (*)
47,7	40,9	67,4	70,25
49,2	49,2	68,3	70,6
51,3	45,2	72,3	77,2
53,95	49,4	72,3	80,0
58,5	64,3	79,9	83,3
59,0	59,0	80,5	86,5

Bei den mit (*) versehenen Werten wurde von 1 Mol Calciumchlorid und 2 Mol Natriumcyanid ausgegangen. Diese beiden Bestimmungen zeigen mit den anderen Werten gute Übereinstimmung. Es ist also völlig gleich, von welcher Seite man sich das Gleichgewicht einstellen läßt.

Der Unterschied der einzelnen Werte beträgt maximal 5 Mol-% Stickstoff. Dieser wird wahrscheinlich durch ungenaue Temperaturmessung hervorgerufen,

da die Temperatur nicht direkt in der Schmelze gemessen werden konnte, sondern nur an der Außenwand der Eisenbombe. Der Abschreckungsfehler spielt bei diesen Versuchen, wie oben schon erwähnt, keine wesentliche Rolle.

Der Wert bei Verdünnung durch 66,0 Mol-% Natriumchlorid entspricht dem von H. H. FRANCK und W. BURG¹⁾ bestimmten. Das Gleichgewicht in diesem Punkte ergibt sich aus Abb. 12 zu 72 Mol-% Stickstoff als Cyanid, wohingegen H. H. FRANCK und W. BURG 81,5 Mol-% fanden. Letztere haben in offener Apparatur gearbeitet. Infolge Verdampfung von Natriumcyanid und Natriumchlorid durfte die Substanz nicht zu lange auf Reaktionstemperatur gehalten werden, da sonst leicht Konzentrationsänderungen eintraten. Das Gleich-

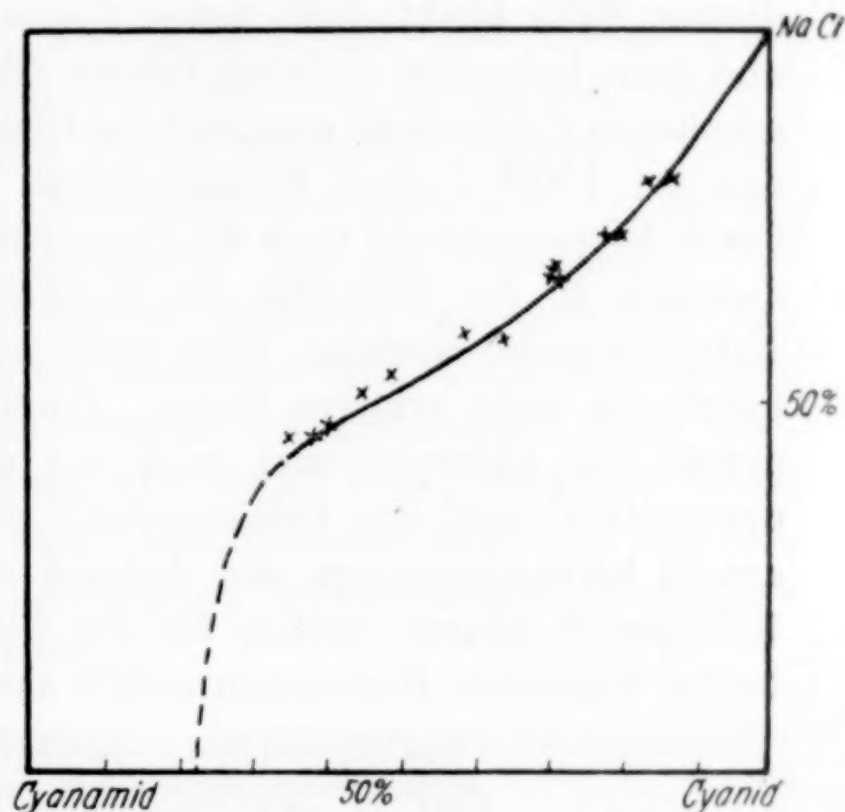
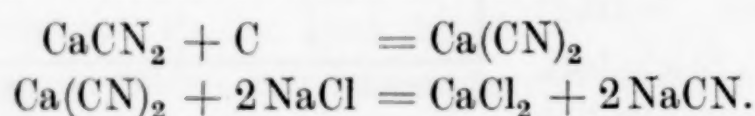


Abb. 12. Abhängigkeit des Cyanidgehaltes von der NaCl-Verdünnung bei 1000° C

¹⁾ H. H. FRANCK u. W. BURG, l. c., S. 690.

gewicht konnte sich deshalb nicht vollkommen einstellen. Da bei den Versuchen von FRANCK und BURG von Natriumcyanid und Calciumchlorid ausgegangen wurde, ergaben sich zu hohe Cyanidwerte. Die deutliche Abhängigkeit des Verhältnisses Cyanid zu Cyanamid von der Natriumchloridkonzentration wurde damals nicht untersucht.

Mit noch geringerer Natriumchloridkonzentration als 40 Mol-% wurden keine Versuche mehr angestellt, da man bei zu geringem Natriumchloridgehalt keine homogene Schmelze mehr erhält. In diesem Falle bleibt dann festes Cyanamid als Bodenkörper liegen und man bekommt dadurch falsche Gleichgewichtswerte. Aus den erhaltenen Zahlen sieht man, daß das Gleichgewicht Cyanamid–Cyanid, das bei 1000° C ohne Natriumchlorid bei 23 Mol-% Cyanid liegt, durch Natriumchlorid nach der Cyanidseite verschoben wird. Es muß demnach in der Schmelze ein Ionenaustausch unter Bildung von Natriumcyanid eintreten, denn sonst würde sich diese Verschiebung überhaupt nicht erklären lassen. Durch die Bildung von Natriumcyanid aus Calciumcyanid wird aus dem Gleichgewicht Calciumcyanamid–Cyanid das Calciumcyanid durch Bildung von Natriumcyanid herausgenommen und dadurch reagiert neues Cyanamid mit Kohlenstoff solange weiter, bis die Gleichgewichtsbedingungen der beiden folgenden Reaktionen erfüllt sind.



In dem Schmelzcyanid liegt das Cyanid demnach als Natrium- und Calciumcyanid vor. Das Verhältnis dieser beiden hängt, abgesehen von der Temperatur, noch von der verwendeten Natriumchloridkonzentration ab. Je größer die Verdünnung durch Natriumchlorid ist, desto mehr Cyanid muß als Natriumcyanid vorliegen.

9. Ergebnisse der Debye-Scherrer-Aufnahmen

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde Calciumcyanamid mit Kohlenstoff auf ungefähr 1240° C erhitzt und abgeschreckt durch Ausfließenlassen der Schmelze auf gekühltes Kupferblech. Aus den DEBYE-SCHERRER-Diagrammen dieser abgeschreckten Proben ergab sich in der Hauptsache ein leicht verändertes Cyanamid-diagramm, daneben aber auch einige Linien des Calciumcyanides (Cy I). Die Veränderung des Cyanamidgitters läßt auf die Mischkristallbildung von Cyanamid mit Cyanid schließen. Das aus der Schmelze (Calciumcyanamid–Calciumcyanid) auskristallisierte Cal-

ciumcyanid hat also dieselbe Gitterstruktur, wie das bei tiefen Temperaturen hergestellte (vgl. S. 5, Abb. 5).

Die DEBYE-SCHERRER-Diagramme von Schmelzcyaniden bei Gegenwart von Natriumchlorid zeigen hauptsächlich durch Natriumcyanid aufgeweitetes Natriumchlorid, daneben aber weitaus schwächer, Linien einer unbekannten Verbindung. Weder die Linien des Calciumchlorides, Calciumcyanides und Cyanamides sind zu finden. Es lag die Vermutung nahe, daß binäre Verbindungen von Calciumchlorid mit Calciumcyanid bzw. Calciumcyanamid möglich sind. Zur Untersuchung dieser Frage wurde Calciumchlorid mit verschiedener Konzentration an Calciumcyanamid und Kohlenstoff auf ungefähr 1240°C erhitzt und abgeschreckt. Die DEBYE-SCHERRER-Diagramme dieser Proben zeigten ebenfalls kein Calciumchlorid-Cyanid und -Cyanamid, sondern neue, unbekannte Diagramme. Aus den angestellten Versuchen ließ sich keine Abhängigkeit zwischen dem Auftreten der einzelnen Diagramme und der Konzentration des Calciumcyanides und Cyanamides im Calciumchlorid erkennen. Wahrscheinlich spielt hierbei auch noch die Abschreckung eine Rolle. Die Diagramme dieser unbekannten Verbindungen haben untereinander und auch mit den im Schmelzcyanid neben aufgeweitetem Natriumchlorid gefundenen Diagrammen gewisse Ähnlichkeit.

10. Thermochemische Beziehungen zwischen dem Calciumcyanid-Calciumcyanamid und dem Calcium-Carbid-Azotiergleichgewicht

Wie weiter oben schon erwähnt wurde, muß die Azotierung von Calciumcarbid bis zu 1146°C zu festem Cyanamid, darüber aber bis zu dem entsprechenden Cyanid-Cyanamidgleichgewicht verlaufen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich dieses immer mehr nach der Cyanidseite. Die Azotierwärme muß also dauernd abnehmen und sich einem bestimmten Wert der Azotierwärme zu flüssigem Calciumcyanid nähern.

Aus den Dissoziationsdrucken der Carbidazotierung lassen sich nun nach VAN'T HOFF die Azotierwärmen berechnen. Die Stickstoffdruckkurve ist von H. H. FRANCK und HEIMANN¹⁾ aufgenommen worden. Sie zerfällt in 2 Teile. Bis 1146°C folgt sie einer Exponentialfunktion, hat hier einen Knickpunkt und verläuft dann geradlinig weiter. Aus dem ersten Ast unterhalb 1146°C ist die Wärmetönung zu 68 400 cal berechnet worden²⁾. Dies ist die Azotierwärme zu

¹⁾ H. H. FRANCK u. H. HEIMANN, Z. Elektrochem. 1927, 469.

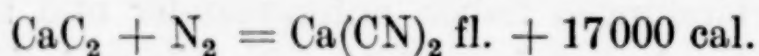
²⁾ l. c., S. 475.

festem Cyanamid. Aus dem geradlinigen Teil ergibt sich nun, wenn man für immer 10^0 Differenz die Wärmetönung berechnet, ein dauerndes Fallen dieser. In nachstehender Tabelle 15 sind die Werte der Temperaturen, der zugehörigen Drucke und der errechneten Wärmetönung zusammengetragen.

Tabelle 15

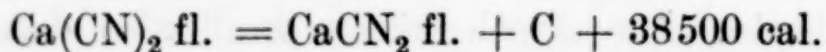
Temperatur in °C	PN ₂	Wärme- tönung	Temperatur in °C	PN ₂	Wärme- tönung
1148	133	36,0	1195	178	22,9
1155	140	29,4	1205	187	22,0
1165	149	26,2	1215	197	21,2
1175	159	24,9	1225	206	20,5
1185	169	23,9	1235	215	19,8

Da die Carbidazotierung oberhalb 1240^0 nicht mehr monovariant ist, läßt sich die Rechnung nicht weiter durchführen. Man kann aber nicht annehmen, daß die Wärmetönung noch weiter fallen wird. Als Grenzwert sei einmal 17 000 cal angenommen. Dies wäre demnach die Azotierwärme zu flüssigem Cyanid.

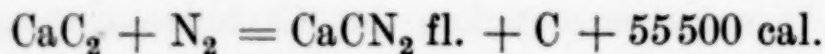


Die Reaktionswärme des Cyanidzerfalles war zu 38 500 cal von H. H. FRANCK und BANK¹⁾ berechnet worden. Nimmt man erst einmal an, daß die Schmelzwärmen von Calciumcyanid und Cyanamid gleich sind, so folgt hieraus, daß der Cyanidzerfall in der Schmelze dieselbe Wärmetönung besitzt.

Leider sind die Molwärmen der einzelnen Verbindungen nicht bekannt, die Änderung der Reaktionswärme mit der Temperatur kann deshalb nicht berücksichtigt werden.



Die Azotierwärme zu flüssigem Cyanamid ergibt sich also zu 55 500 cal.



Aus der bekannten Azotierwärme zu festem Cyanamid ergibt sich die Schmelzwärme des letzteren zu 12900 cal.

Die Schmelzwärme des Calciumcyanids erhält man folgendermaßen:

Bildungswärme von Calciumcyanid	+ 45500 cal
„ „ Calciumcarbid	+ 14100 cal
Azotierwärme $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{Ca}(\text{CN})_2$	+ 31400 cal

¹⁾ H. H. FRANCK u. H. BANK, l. c.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Azotierwärme zu festem Cyanid also 31400 cal, die Molwärme von Calciumcyanid ist nicht bekannt, die Azotierwärme läßt sich demnach nicht für höhere Temperaturen berechnen. Man kann aber aus dem Unterschied der Azotierwärmen zu Cyanamid bei gewöhnlicher und hoher Temperatur auf die Cyanidazotierwärme bei hoher Temperatur schließen.

Azotierwärme zu Cyanamid bei gewöhnlicher Temperatur . . .	70500 ¹⁾ cal
„ „ „ „ 1100°C	68400 cal
Differenz	2100 cal

Demnach muß die Azotierwärme zu festem Cyanid bei 1100° 31400 — 2100 = 29300 cal betragen.

Schmelzwärme des Cyanides ist also:

Azotierwärme zu festem Cyanid	29300 cal
„ „ flüssigem Cyanid	17000 cal
Schmelzwärme	12300 cal

Die Schmelzwärme von Cyanamid und Cyanid sind also fast gleich. Demnach ergibt sich auch, daß die Reaktionswärmen des Cyanidzerfalles in fester und flüssiger Phase gleich sind.

Aus den oben berechneten Wärmetönungen oberhalb 1146° C läßt sich mit Hilfe der Azotierwärme zu flüssigem Cyanid und der Reaktionswärme des Cyanidzerfalles das Gleichgewicht Cyanid-Cyanamid berechnen.

Wenn x der Bruchteil Cyanid (in Mol gerechnet) und Q_t die oben berechneten Wärmetönungen sind, so ergibt sich:

$$x \cdot 17 + (1 - x) \cdot 55,5 = Q_t$$

$$x = \frac{55,5 - Q_t}{38,5}$$

In nachstehender Tabelle 16 sind die berechneten Gleichgewichtswerte aufgetragen und mit den gefundenen verglichen.

Tabelle 16

Temperatur in °C	Gleichgewicht		Unterschied
	errechnet	bestimmt	
1148	50,7	54,0	— 3,3
1155	67,8		
1165	76,0	61,0	+15,0
1175	79,5		
1185	82,1	66,0	+16,1
1195	84,6		
1205	87,0	71,5	+15,5
1215	89,0		
1225	90,9	77,0	+13,9
1235	92,7		

¹⁾ H. H. FRANCK u. F. HOCHWALD, Z. Elektrochem. 1925, 581.

Diese Rechnung kann natürlich nur größenordnungsmäßig bewertet werden, da erstens die Versuchsfehler der N_2 -Dissoziationsdruckbestimmung und zweitens die Fehler der bei der Berechnung benutzten Wärmetönungen in ihr stecken. Mit dem Auftreten des Gleichgewichtes Cyanid–Cyanamid über $1146^\circ C$ ist aber der geradlinige Verlauf der Stickstoffdruckkurve aufgeklärt. Durch das mit steigender Temperatur in erhöhtem Maße auftretende Cyanid wird der Dissoziationsdruck immer mehr erniedrigt.

Bei Gegenwart von Calciumfluorid setzt der geradlinige Verlauf auch unterhalb $1146^\circ C$ fort. Das deutet ohne weiteres schon auf ein Fortbestehen des Gleichgewichtes Cyanid–Cyanamid hin.

Aus dem Verlauf der mit 20 Mol-% Calciumfluorid aufgenommenen Kurve läßt sich ebenfalls das Gleichgewicht berechnen.

Tabelle 17

Temperatur in $^\circ C$	Q	Gleichgewicht		Unterschied
		errechnet	bestimmt	
1025	44,7	28,0	26,0	+ 2,0
1045	36,2	50,1	29,0	+21,1
1105	26,5	75,2		
1125	24,9	79,4	46,5	+32,9
1145	22,1	86,7		
1165	20,4	91,1	61,0	+30,1
1175	19,7	93,0		
1185	19,4	93,7	66,0	+27,7
1195	18,2	96,8		

D. Zusammenfassung

1. Durch Röntgenaufnahmen wurde die Existenz eines basischen Calciumcyanides von der Formel $Ca(OH)CN$ gefunden. Hierdurch läßt sich auch erklären, warum man durch Einwirkung von Blausäure auf Calciumhydroxyd nicht 100%iges Cyanid herstellen kann.

2. Durch Einwirkung von flüssiger, trockener Blausäure auf Calciumcyanid wurde reines Cyanid von der Formel $Ca(CN)_2 \cdot 2HCN$ hergestellt. Dieses sogenannte „Metzgercyanid“ erhält man sonst durch Einwirkung von Blausäure auf Carbid bei Gegenwart von einigen Prozenten Wasser. Dieses Cyanid enthält aber immer noch die Verunreinigung des Carbides und durch die Anwendung von Wasser liegt ein Teil als basisches Cyanid vor.

3. Es wurde der Schmelzpunkt des Calciumcyanides mit einer neuen Methode zu $640^\circ C$ bestimmt.

4. Analog dem System Bariumcyanid–Cyanamid wurde das Gleichgewicht bei den Calcium-Verbindungen festgelegt. Als neue

Methode wurde die Abhängigkeit des Cyanidgehaltes bei verschiedener Temperatur von verschiedenen Abschreckzeiten benutzt. Es ergab sich, daß innerhalb der Versuchsfehler eine Verschiebung dieses Gleichgewichtes durch Calciumfluorid, Calciumoxyd und Calciumchlorid nicht eintritt.

5. Es wurde die Abhängigkeit des Cyanidgehaltes von der Abschreckzeit bei verschieden starker Verdünnung und verschiedenen Verdünnungsmitteln bestimmt. Hierbei ergab sich, daß durch größere Verdünnung und insbesondere durch Verdünnungsmittel, die den Schmelzpunkt des Systems herabsetzen, das Absinken des Cyanidgehaltes stark gebremst wird.

6. Es zeigte sich, daß durch die Gegenwart von Natriumchlorid das Gleichgewicht Calciumcyanid-Cyanamid zur Cyanidseite verschoben wird, und zwar um so stärker, je größer die Verdünnung durch Natriumchlorid ist.

7. Es wurde aus den Verschiebungen des Gleichgewichtes Calciumcyanid-Calciumcyanamid durch Natriumchlorid und auch teilweise röntgenographisch gezeigt, daß im Schmelzcyanid der größte Teil des Cyanides als Natrium- und ein kleinerer Teil als Calciumcyanid vorliegen muß. Das Verhältnis Natrium- zu Calciumcyanid ändert sich, abgesehen von der Temperatur, mit der Verdünnung durch Natriumchlorid.

8. Aus den Stickstoffdruckkurven der Carbidazotierung ließ sich größenordnungsmäßig das Gleichgewicht Calciumcyanid-Cyanamid berechnen. Ferner ist durch die Bestimmung des Systems der geradlinige Verlauf der Dissoziationsdruckkurve gedeutet.

Berlin - Charlottenburg, Centrallaboratorium der Bayer.
Stickstoff-Werke A.-G.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Oktober 1937.

Galvanoelektrische quantitative Metallbestimmung. II.

Quantitative Bleibestimmung

VON PANTA S. TUTUNDŽIĆ

Mit einer Abbildung im Text

Die Methode der galvanoelektrischen quantitativen Metallbestimmung, die wir ausgearbeitet und für Kupfer- und Silberbestimmung angewandt haben¹⁾, kann aus verschiedenen Ursachen für die quantitative Bleibestimmung eine besondere Bedeutung erlangen. Wie bekannt, kann das Blei als Metall elektrolytisch an der Kathode nur unter Anwendung besonderer Maßnahmen und Reduktionsmittel quantitativ abgeschieden werden²⁾. Viel öfter wird es an speziell für diese Zwecke vorbereiteten Platinanoden in Form von Bleisuperoxyd elektrolytisch niedergeschlagen. Die Behandlung des abgeschiedenen PbO_2 verlangt besondere Vorsicht beim Auswaschen und Trocknen, wobei man außerdem der Konzentration und der Zusammensetzung des Elektrolyten Rechnung tragen muß, durch Anwendung des gerade für den gegebenen Fall geeigneten empirischen Faktors für die Umrechnung von PbO_2 auf metallisches Blei. Für verschiedene Arbeitsbedingungen, sowie in Abhängigkeit von der Temperatur und Trocknungsdauer des abgeschiedenen PbO_2 , haben die empirischen Faktoren verschiedene Werte, die zwischen 0,8450 und 0,8660 variieren³⁾.

Um die Anwendung des teuren Platins, sowie besonders der nicht immer bequemen und genauen Umrechnungsfaktoren zu umgehen, haben wir unsere galvanoelektrische Methode mit Erfolg auch für die

¹⁾ P. S. TUTUNDŽIĆ, Z. anorg. allg. Chem. **190** (1930), 59.

²⁾ R. GARTENMEISTER, Chemiker-Ztg. **37** (1913) 1281; W. BÖTTGER, Physikalische Methoden der analytischen Chemie II S. 229; daselbst weitere Literaturangaben.

³⁾ H. TÖPELMANN, J. prakt. Chem. **121** (1929), 289; Z. analyt. Chem. **80** (1930), 451. A. HOLLARD, C. 74 I, **1903** 560; C. I **1903** 755. E. M. COLLIN, Analyst **54** (1929), 654; Z. analyt. Chem. **83** (1931), 142. M. GARCIA, Quim. e Ind. **9** (1932), 1; C. I (1932), 1931.

quantitative Bleibestimmung in Form von metallischem Blei angewandt. Bei der galvanoelektrischen Bleibestimmung mußten besonders zwei Umstände beachtet werden. Erstens mußte ein jeglicher Überschuß freier Säure im Anolyten vermieden, sowie im voraus der Einfluß der in Freiheit gesetzten Säure während der Bestimmung unschädlich gemacht werden. Zweitens mußte die Bleiabscheidung in Form großer, lose zusammenhängender Kristalle zurückgedrängt werden durch Anwendung geeigneter kleiner Stromstärken und durch Zugabe wirksamer Kolloide. Zum Abstumpfen der freien Mineralsäure (Salpetersäure) konnte kein Alkali angewandt werden, weil dadurch die anfänglich normale elektromotorische Tätigkeit gestört werden würde. Deswegen haben wir uns des Alkalisalzes einer schwachen Säure (Essigsäure) als eines Puffers bedient, um dadurch im Anolyten durch doppelte Umsetzung eine gleichmäßige, niedrige Wasserstoffionenkonzentration während der ganzen Dauer der Bestimmung zu unterhalten. Um eine gleichmäßige Bleiabscheidung in duktiler, festhaftender Form zu erreichen, haben wir neben dem Einhalten sehr mäßiger Stromstärken auch verschiedene Kolloide versucht¹⁾ und in der Gelatine gerade das wirksamste und geeignetste für die Hintanhaltung des Kristallwachstums für unsere Zwecke gefunden. Durch Befolgung dieser Richtlinien haben wir eine genaue galvanoelektrische quantitative Bleibestimmung erreicht.

Um den Verlauf der elektromotorischen Tätigkeit der Zink- und Bleielektroden während der ganzen Dauer der Bestimmung eingehend zu verfolgen, wurden wiederholt unter verschiedenen Versuchsbedingungen in Zeitintervallen von 15 Minuten die Potentiale der Elektroden gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen, sowie gleichzeitig die Stromstärken an einem empfindlichen Milliamperemeter registriert²⁾. Die gesättigte Kalomelelektrode stand mittels eines Zwischengefäßes mit konzentrierter Natriumnitratlösung und einer Kapillare nach F. HABER und H. LUGGIN³⁾ mit der elektromotorisch tätigen Anode, bzw. mit der Kathode in elektrolytischer Verbindung. Die elektromotorische Kraft dieser Kombination wurde nach der POGGENDORF'schen Methode mittels geeichter Normalelemente unter Anwendung eines empfindlichen Kapillarelektrometers gemessen. Auf diese Weise konnte die Einsicht in die inneren Vorgänge in der

¹⁾ R. MARC, Z. Elektrochem. 19 (1913), 431, u. a. m.

²⁾ Gemessen durch S. STANKOVIĆ.

³⁾ F. HABER u. H. LUGGIN, Z. physik. Chem. 32 (1900), 207.

Zelle gewonnen, sowie der richtige Endpunkt der quantitativen Bleiabscheidung ermittelt werden. Es zeigte sich dabei, daß die Stromstärke meistens von einigen Milliampere schnell zu höheren Werten steigt, um dann langsam im Verlaufe der Bestimmung stetig bis zu einem konstanten Endwert von etwa 10 Milliampere zu sinken. Diese kleine, fast gleichbleibende Stromstärke ist das beste Zeichen dafür,

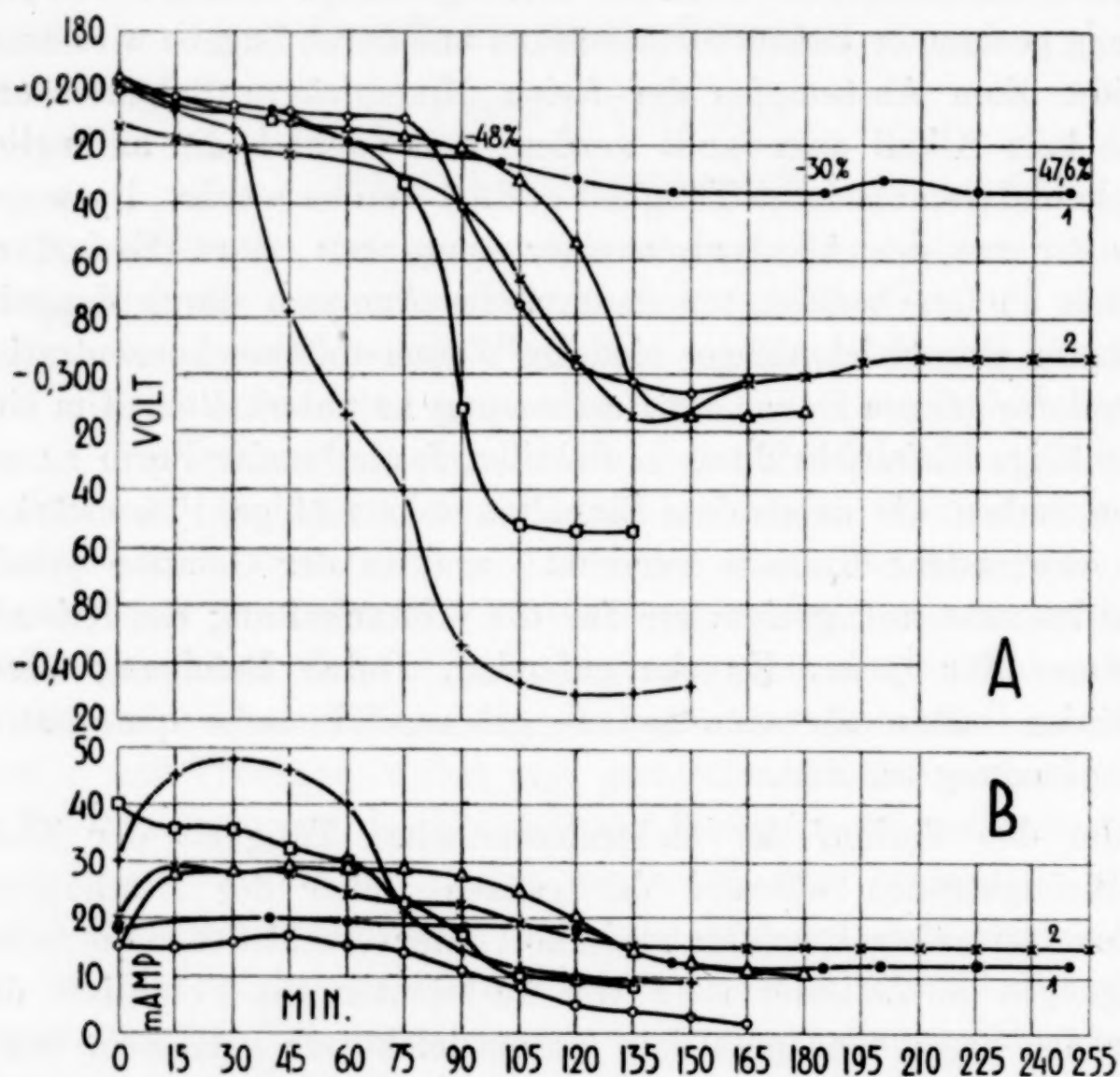


Abb. 1. Zeitliche Änderung des Bleielektrodenpotentials (A) und der Stromstärke (B), während der galvanoelektrischen quantitativen Bleibestimmung

daß sämtliche Bleiionen praktisch quantitativ niedergeschlagen worden sind. Die quantitative zeitliche Verfolgung der Bleiabscheidung hatte auch bewiesen, daß tatsächlich nach dem Erreichen der Endstromstärke das Gewicht der Bleielektrode weiter weder zu- noch abnimmt, vorausgesetzt, daß dem Elektrolyten schon am Anfang der Bestimmung eine genügende Menge vom Natriumacetat zugegeben wurde. In Abb. 1, B sind einige charakteristische, aber doch verschiedene Verläufe der Stromstärken mit der Zeit während der eigentlichen Bleibestimmung graphisch dargestellt. Trotz aller Verschiedenheit zeigen

die erhaltenen Kurven bei verschiedenen Meßreihen immer den ähnlichen charakteristischen Verlauf.

Der oft beobachtete steile Anstieg der Stromstärke nach dem Kurzschließen des Stromes hängt mit der elektromotorischen Tätigkeit der Elektroden zusammen. Offensichtlich sind die kleinen Anfangsstromstärken, bzw. die negativeren Bleipotentiale keine Gleichgewichtswerte und erst nach einiger Zeit, nach dem sich die wahren Gleichgewichtspotentiale an den Elektroden ausgebildet haben, wird — wie die eingehenden Potentialmessungen zeigten — die entsprechende, bedeutend höhere Stromstärke erreicht. Von dem Augenblick an setzt eine merkliche Bleiabscheidung ein, und durch die Verkleinerung der Bleiionenkonzentration im Anolyten wird das Potential der Bleielektrode immer negativer und kommt am Ende der Abscheidung zu einem praktisch konstanten Endwert. Wenn man das anfängliche, nicht ganz definierte Potential der Zinkelektrode nicht in Betracht zieht, so ändert sich das negative Gleichgewichtspotential derselben nicht bedeutend während der Bestimmung, wird aber doch etwas positiver mit der Erhöhung der Zinkionenkonzentration im Katholyten. Infolge der angeführten Potentialänderungen der beiden Elektroden wird die elektromotorische Kraft der galvanischen Kette, und infolgedessen auch die Stromstärke immer kleiner. In Abb. 1, A sind einige Potentialverläufe der Bleielektrode mit der Zeit während der Bestimmung graphisch dargestellt. Wie ersichtlich zeigen die Kurven, bei aller Verschiedenheit der Einzelwerte, einen ähnlichen Verlauf. In derselben Abbildung zeigt die Kurve 1 den Potentialverlauf der Bleielektrode während der Bestimmung ohne Zugabe der Gelatinelösung mit Natriumacetat. Der angeführte Versuch wurde zur quantitativen zeitlichen Verfolgung der Bleiabscheidung über vier Stunden lang geführt, und zwar mit Unterbrechungen nach 100, 185, und 250 Minuten. An der Kurve selbst sind in den angegebenen Zeitpunkten die Fehler in Prozenten von dem zu erreichenden Sollwert eingezeichnet. Durch mehrere ähnliche Untersuchungen wurde die Unmöglichkeit der quantitativen Bleiabscheidung ohne Zugabe von Gelatine- und Natriumacetatlösung bewiesen, infolge des Angriffes freier Salpetersäure auf das abgeschiedene Blei. Diese Kurve zeigt außerdem deutlich das fast konstante, ungewöhnlich positivere Potential der Bleielektrode, das durch die bedeutende, immer gleichbleibende Bleiionenkonzentration bedingt ist. Die Kurven 2 zeigen den Potentialverlauf, sowie die zugehörige Stromstärke bei übermäßig verlängerter

Bestimmungsdauer mit quantitativer Bleiabscheidung, und zu gleicher Zeit auch die günstige Wirkung des Natriumacetats auf das abgeschiedene Blei.

Versuchsanordnung und Meßergebnisse

Für die quantitative Bleibestimmung bedienen wir uns derselben Anordnung vom Typus eines DANIELL'schen galvanischen Elements, wie sie bei der Kupfer- und Silberbestimmung schon beschrieben wurde¹⁾. Als Kathode dient wieder ein Zylinder aus Zinkblech mit Zuführung aus demselben Metall, der Katholyt besteht aber in diesem Fall aus etwa 5%iger wässriger Lösung von Zinknitrat, die mit etwas Salpetersäure angesäuert ist. In die genau wie früher vorbereitete halbdurchlässige Tonzelle wird in Form von Nitrat die schwach salpetersaure Bleilösung, deren Menge quantitativ zu bestimmen ist, eingefüllt. Zu gleicher Zeit werden der Bleilösung für je 0,1 g Pb etwa 2 cm³ einer 0,5%igen Gelatinelösung, die etwa 18 g Natriumacetat je 100 cm³ enthält, zugegeben. Die Zugabe dieser Gelatinelösung ist unerläßlich, da widrigenfalls — wie oben gezeigt — die Bleiabscheidung nicht quantitativ bis zum Ende geführt werden kann. Als Anode dient ein dicht perforierter Zylinder, 60 mm hoch mit einem Durchmesser von 30 mm, aus dünnem reinen Bleiblech oder aus Drahtnetz von demselben Material mit geeigneter Stromzuführung, der vorher gut gereinigt und mit Salpetersäure angeätzt wird. Durch Einführen der vorgewogenen Bleielektrode in die Tonzelle wird der Stromkreis über ein Milliampereometer und einen geeigneten Widerstand kurzgeschlossen und die Bleibestimmung in Gang gesetzt. Mittels des Rheostaten stellt man den Strom auf die größtzulässige Stärke von etwa 40 mAmp. ein und versetzt den Rührer in Tätigkeit. Die quantitative Abscheidung von 0,1 bis 0,2 g Pb dauert unter den angeführten Bedingungen etwa 150 bis 180 Minuten. Noch vor dem Ablauf der angegebenen Zeit sinkt die Stromstärke bis auf etwa 10 mAmp. Um aber die Sicherheit zu erlangen, daß die erreichte kleine Stromstärke auch wirklich mit der Zeit konstant bleibt und dem Endpunkt der Bleiabscheidung entspricht, soll die Bestimmung nicht sofort nach dem Erreichen derselben unterbrochen werden, sondern die Bleielektrode noch einige Zeit unter Strom belassen und nötigenfalls die Lösung auf Bleiionen qualitativ geprüft werden. Nach dem Ablauf der nötigen Zeit wird die Bleielektrode mit dem feinkristallinen festhaftenden Blei-

¹⁾ P. S. TUTUNDŽIĆ, l. c.

niederschlag ohne Stromunterbrechung vorsichtig herausgenommen, mit Wasser und Azeton tüchtig gewaschen und nach kurzem Trocknen im Trockenschrank bei 105° und Abkühlen im Exsikkator gewogen. In keinem Falle wurde eine Oxydation der Bleielektrode beobachtet, die die Meßergebnisse in irgendeiner Beziehung hätte beeinträchtigen können. Jedenfalls darf die Weichheit von metallischem Blei nicht außer acht gelassen werden und deswegen soll bei dem Herausnehmen und bei der weiteren Behandlung der Elektrode jede Berührung mit der rauhen Wand der Tonzelle und jede sonstige mechanische Beanspruchung derselben streng vermieden werden. Im Falle, daß die Bleibestimmungen in kurzen Zeitabständen aufeinanderfolgen, ist es nicht notwendig, die Bleielektrode vor jeder Bestimmung mit Salpetersäure zu beizen. Immerhin ist die Salpetersäurebehandlung günstig, da dadurch die größeren Kristalle entfernt werden. Sie ist selbstverständlich nicht zu vermeiden, wenn zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen längere Zeit vergeht.

Die praktische Brauchbarkeit der beschriebenen Methode wurde durch viele vergleichende Bestimmungen an verschiedenen Versuchslösungen geprüft. Die Ergebnisse, die an ein und denselben Vergleichslösungen parallel gravimetrisch, sowie elektrolytisch durch Bestimmung des Bleis als Bleisuperoxyd, und zu gleicher Zeit auch an der rotierenden Quecksilberelektrode¹⁾ als Bleiamalgam²⁾ erzielt wurden, haben in allen Fällen die Zuverlässigkeit und genügende Genauigkeit der galvanoelektrischen Bleibestimmung bewiesen.

Tabelle 1

Einwaage Pb g	Gefunden Pb g	Fehler		Stromstärke mAmp.	Zeitdauer Min.
		mg	%		
0,1970	0,1967	-0,3	-0,15	40—8	180
0,1970	0,1966	-0,4	-0,20	35—6	180
0,1462	0,1464	+0,2	+0,13	15—3	150
0,1462	0,1458	-0,4	-0,27	25—8	180
0,1462	0,1461	-0,1	-0,06	28—11	150
0,1462	0,1463	+0,1	+0,06	18—6	150
0,0985	0,0983	-0,2	-0,20	35—11	150
0,0985	0,0982	-0,3	-0,30	30—10	150

In Tabelle 1 sind einige von den zahlreichen Bestimmungen als Beispiele angeführt. Wie daraus zu ersehen ist, betragen die

¹⁾ P. S. TUTUNDŽIĆ, Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931), 297.

²⁾ W. MOLDENHAUER gemeinsam mit K. F. A. EWALD u. O. ROTH, Z. angew. Chem. **42** (1929), 331, und eigene noch unveröffentlichte Versuche.

Fehler im Mittel für Einwaagen von 0,1 bis 0,15 g Pb etwa $-0,25\%$ und bei größeren Einwaagen noch weniger, berechnet auf die in der Lösung tatsächlich vorhandene Bleimenge.

Die beschriebene galvanoelektrische Bleibestimmung stellt zu gleicher Zeit auch die quantitative Trennung des Bleis von Zink dar.

Die Methode wird auch weiter für andere quantitative Metallbestimmungen angewandt.

Beograd, *Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Fakultät der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1938.

Über Fluoronitrite und Fluoronitrate¹⁾

Bemerkung zur Arbeit von G. Beck

Von E. ZINTL und W. HAUCKE

Bei Untersuchungen über Orthosalze²⁾ wurde festgestellt, daß Natriumnitrit NaNO_2 wohl Na_2O unter Bildung von Orthonitrit Na_3NO_3 , nicht aber NaF anzulagern vermag. Es war deshalb sehr überraschend, als G. BECK kürzlich berichtete, daß man durch einfache Umsetzung von Natriumnitrit mit Flußsäure zu einem Fluoronitrit der Zusammensetzung Na_3NF_6 gelange.

Bei einer Nachprüfung haben sich leider die Angaben von G. BECK als unzutreffend herausgestellt. Das von ihm als Fluoronitrit Na_3NF_6 angesprochene Präparat ist nichts anderes als Natriumbifluorid NaHF_2 mit geringen Mengen von Verunreinigungen.

Das nach den Angaben von BECK (Auflösen von Natriumnitrit in der fünffachen Menge konzentrierter Flußsäure, Abkühlen mit Eis und Kochsalz, Zusatz von Alkohol) dargestellte, angebliche Fluoronitrit lieferte genau das gleiche Röntgendiagramm wie ein Präparat, das in derselben Weise, jedoch mit Natriumfluorid an Stelle des Natriumnitrits erhalten wurde. Beide Salze waren frei von Stickstoff und gaben beim Erhitzen auf 600° genau den für Natriumbifluorid zu erwartenden Rückstand von $67,7\%$ NaF . Außerdem erwiesen sich die Röntgendiagramme als identisch mit dem von C. C. ANDERSEN und O. HASSEL³⁾ veröffentlichten Pulverdiagramm des Natriumbifluorids.

Man kann gegen diesen Befund einwenden, daß wir vielleicht die Darstellungsvorschrift von BECK nicht genau befolgt und deshalb kein Fluoronitrit erhalten hätten. Glücklicherweise hat aber G. BECK eine Strichzeichnung des DEBYE-SCHERRER-Diagramms von „ Na_3NF_6 “ veröffentlicht. Sie enthält zwar keine Angaben über Glanzwinkel, Kameraradius und verwendete Strahlung, doch lassen sich die Glanzwinkel aus dem Vergleich mit einer gleichzeitig abgebildeten Auf-

¹⁾ G. BECK, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937) 77.

²⁾ E. ZINTL u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 372.

³⁾ C. C. ANDERSEN u. O. HASSEL, Z. physik. Chem. **123** (1926) 158.

nahme von NaF entnehmen. Auf diese Weise konnten wir feststellen, daß das in der Arbeit von BECK gebrachte Röntgendiagramm des angeblichen Fluoronitrits bis auf einige schwächere Linien mit dem Interferenzmuster des Natriumbifluorids übereinstimmt. Ein Teil dieser schwächeren Linien rührt offensichtlich von β -Strahlung her, denn auch in dem von BECK wiedergegebenen Diagramm des Natriumfluorids sind solche β -Reflexe enthalten. Die übrigen schwachen Linien, etwa 6 an der Zahl, sind offenbar einer Verunreinigung des von BECK dargestellten Bifluorids zuzuschreiben. Der Verfasser fand dementsprechend auch in seinem Präparat nur 34,8% Na und 59,1% F gegenüber 37,1% Na und 61,4% F für NaHF_2 . Wahrscheinlich bestand diese Verunreinigung zum Teil aus Nitrat oder Nitrit, denn bei der Reduktion in alkalischer Lösung erhielt der Verfasser Ammoniak; seine Angabe, daß „ Na_3NF_6 “ unter diesen Umständen sehr langsam Ammoniak entwickle, erklären wir uns durch die geringe Menge der stickstoffhaltigen Verunreinigung in seinem Präparat. Eine quantitative Bestimmung des Stickstoffs in dem angeblichen Fluoronitrit hat G. BECK nicht ausgeführt.

Auf die übrigen von BECK angeblich dargestellten Fluorverbindungen K_2NOF_3 , $\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{F}_2$, K_2ClF_7 usw. können wir nicht eingehen, weil der Verfasser keine genauen Vorschriften für die Darstellung veröffentlicht hat. Wir halten aber den Beweis für die Existenz dieser Verbindungen durch die Angaben von BECK nicht für erbracht.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1938.

Magnetochemische Untersuchungen. XXIX.¹⁾**Notiz über das magnetische Verhalten von Kaliummanganat**

Von K. A. JENSEN und W. KLEMM

Kaliummanganat ist magnetisch noch nicht untersucht worden. Als Verbindung des sechswertigen Mangans sollte es einen Magnetismus von 1,73 BOHR'schen Magnetonen zeigen, falls — wie es in ähnlichen Fällen stets der Fall ist — das Bahnmoment unterdrückt ist und nur das Spinmoment zur Suszeptibilität beiträgt. Das ist in der Tat der Fall; der von uns gefundene Wert beträgt unabhängig von der Temperatur 1,73 Magnetonen. Dieses Ergebnis hat insbesondere deshalb Interesse, weil es mit Rücksicht auf die Erfahrungen bei den Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$ ²⁾ und Na_2ReO_4 ³⁾ nicht ausgeschlossen schien, daß Kaliummanganat diamagnetisch sein könnte.

Zur Darstellung von Kaliummanganat wurden 10 g Kaliumpermanganat mit einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd in 50 cm³ Wasser in einem $\frac{1}{4}$ Liter Erlenmeyer-Kolben ohne Rückflusskühler so lange gekocht, bis die Lösung rein grün geworden war. Die Lösung, die etwa bis zur Hälfte eingedampft war, wurde dann mit 25 cm³ Wasser versetzt und in Eis gekühlt. Die ausgeschiedenen, violettschimmernden Kristalle wurden auf einem Jenaer Glasfilter scharf abgesaugt, mit wenig 1 n-Kalilauge gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Analyse erfolgte durch Auflösen in der schwefelsauren Lösung einer bekannten Menge von Natriumoxalat und Rücktitration des nicht verbrauchten Oxalats mit Permanganat. Gefunden wurden für 2 Präparate Gehalte von 98,0% bzw. 98,3% K_2MnO_4 . Die Verunreinigung dürfte Kaliumhydroxyd sein.

¹⁾ XXVIII. vgl. MEHMED FUAD u. H. HARALDSEN, Z. anorg. allg. Chem., **235** (1938), 193.

²⁾ N. ELLIOT, J. chem. Physics **2** (1934), 298. K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937), 193.

³⁾ W. KLEMM u. G. FRISCHMUTH, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937), 220.

Die magnetische Messung ergab folgende Werte von $\chi_g \cdot 10^6$:

	Präparat I	Präparat II
295° abs.	6,03	6,02
90° abs.	19,4	19,8

Daraus berechnen sich folgende Magnetonenwerte:

295° abs.	1,73	1,73
90° abs.	1,68	1,70

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Februar 1938.

Untersuchungen über Kalk-Alkali-Phosphate. II.

Von H. H. FRANCK

Über Calcium-Kalium-Phosphate

Von M. A. BREDIG und E. KANERT¹⁾

Mit 7 Abbildungen im Text

I. Einleitung

Den Anlaß zu der folgenden Arbeit gaben die Untersuchungen von FRANCK, BREDIG und FRANK²⁾ im Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G., welche die beim Rhenania-Phosphatverfahren und bei den ihm zugrunde liegenden reinen Systemen auftretenden Verbindungen festlegten, nämlich Calciumnatriumphosphat, Carbonat- bzw. Silikat-Natrium-Rhenanit und Natriumcarbonat-Apatit.

Nunmehr soll die Kenntnis des alkalischen Glühaufschlusses von Phosphoriten — wie sie z. B. dem Rhenaniaverfahren zugrunde liegt³⁾: — dadurch erweitert werden, daß die in den Systemen $\text{CaO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ bzw. $\text{CaO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-CO}_2$ vorkommenden ternären oder quaternären Verbindungen untersucht werden.

Bei einigen Vorversuchen²⁾ hatte sich herausgestellt, daß durch Erhitzen eines Ausgangsgemisches von $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{K}_2\text{O}$ unter Ausschluß von Kohlensäure, d. h. im ternären System $\text{CaO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, offenbar eine Verbindung auftrat, die nicht die Struktur des Calciumnatriumphosphates hatte, sondern Rhenanitstruktur. Diese Tatsache war insofern auffallend, als im ternären System $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ bisher kein Körper mit Rhenanitstruktur aufgetreten war, sondern nur

¹⁾ D 83.

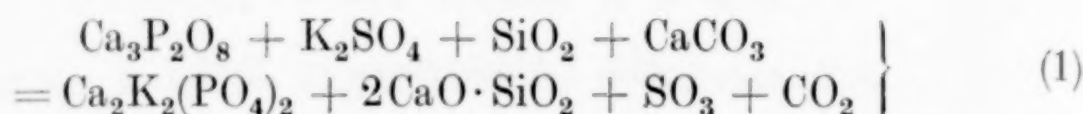
²⁾ H. H. FRANCK, M. A. BREDIG u. R. FRANK, Z. anorg. allg. Chem. 230 (1936), 1.

³⁾ Arbeiten über Calcium-Natriumverbindungen: A. MESSERSCHMIDT, Z. angew. Chemie 1922, 537; F. ROTHE u. H. BRENEK, DRP. 431177 usw.; CONNER, U.S.P. 931846; F. HASSLACHER, DRP. 109963.

im quaternären System $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-CO}_2$. Diese Vorversuche erweckten daher das Interesse an einem genaueren Vergleich der beiden alkalihaltigen Systeme.

2. Literatur

Bis heute sind die Angaben der Literatur über Calcium-Kaliumphosphate noch sehr gering. WIBORG¹⁾ z. B. erwähnt eine Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; weiterhin hat sich die Kali-Chemie A.-G. ein Patent²⁾ über den Aufschluß von Phosphoriten mittels Kaliumsulfat bei Gegenwart von Wasserdampf erteilen lassen. Dem Prozeß, der bei 1000°C durchgeführt werden soll, wird folgende Formulierung gegeben:



Nach diesen wenigen Angaben erschien es am zweckmäßigsten, sich bei den ersten Versuchen zunächst der Ansatzgemische zu bedienen, die im entsprechenden Falle des Natriums zu einer definierten Verbindung geführt haben, um einen ersten Anhaltspunkt für die weitere Ausgestaltung der Versuche zu finden. Die Glühprodukte wurden zuerst röntgenographisch untersucht, wodurch es gelang, die erhaltenen Substanzen und Substanzgemische einer bestimmten Gruppierung zu unterwerfen.

3. Versuchsausführung

Die Ausgangsgemische, die dem Glühprozesse ausgesetzt werden sollten, wurden zunächst zu Pillen gepreßt und in einem Schiffchen aus Sinterkorund in das Glührohr aus Pythagorasmasse geschoben. Um eine wohldefinierte Gasatmosphäre über der Reaktionsmasse erzeugen zu können, wurde das Rohr an beiden Enden bis auf eine Gaszuführung und -ableitung verschlossen.

Das Rohr wurde durch einen Widerstandsofen mit Molybdändrahtwicklung (Wasserstoffspülung) beheizt. Bei Beendigung der Versuchszeit wurde das Schiffchen entweder schnell herausgezogen, und die Pillen in einem Porzellanmörser sofort zerrieben, d. h. abgeschreckt (vgl. alle Versuchsnummern mit der Bezeichnung „b“), oder es blieb so lange im Ofen, bis dieser langsam auf Zimmertemperatur ausgekühlt war (vgl. alle Versuchsnummern mit der Bezeichnung „a“). Die Glühdauer betrug 3 Stunden; für abweichende Glühzeiten werden besondere Vermerke gemacht.

¹⁾ WIBORG, E.P. 2678.

²⁾ Kali-Chemie A.-G. DRP. 492310.

Zur Reaktion gelangten reine Substanzen von KAHLBAUM oder MERCK. Inwieweit diese Substanzen mit der theoretischen Zusammensetzung übereinstimmten, vor allen Dingen das Dicalciumphosphat und Tricalciumphosphat¹⁾, gibt die folgende Tabelle wieder:

Tabelle 1

	Dicalciumphosphat		Tricalciumphosphat	
	theoretisch %	analytisch %	theoretisch %	analytisch %
CaO . . .	41,2	39,9	54,2	52,6
P ₂ O ₅ . . .	52,2	50,7	45,8	42,8
H ₂ O . . .	6,6	9,4 ²⁾	—	4,6 ²⁾

4. Analysenmethoden und Reindarstellung der Präparate durch Auslaugung

Für die Analysen wurden die in den Versuchen erhaltenen Präparate, sofern sie unter den später zu beschreibenden Bedingungen Kalk oder Trikaliumphosphat bzw. beide Substanzen enthielten, analog der bei den Natriumverbindungen³⁾ beschriebenen Methode ausgelaugt. Wurden die Präparate mit konzentrierter wäßriger Ammoniumnitratlösung 20—30 Minuten lang geschüttelt, so bildete sich dem Röntgendiagramm nach eine beträchtliche Menge Hydroxylapatit. Wie weit diese Apatitbildung beim Schütteln mit wäßriger Lösung fortschreitet, zeigt ein Versuch, der 6 Stunden dauerte. Das Präparat, das für diese Versuche verwendet wurde, enthielt nach dem Röntgenogramm neben Rhenanit noch Kalk und Trikaliumphosphat. Die Bildung des Apatits wurde durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen fortlaufend kontrolliert. Bei einer Schütteldauer von 5 Minuten zeigte die Aufnahme hauptsächlich Rhenanit, jedoch wurden durch die Unlöslichkeit des Hydroxylapatits in PETERMANN'scher Ammoniumcitratlösung⁴⁾ bereits 4% Apatit ermittelt; nach einer Stunde waren es über 50% Apatit, und nach 6 Stunden konnte nur noch Apatit festgestellt werden.

¹⁾ Das verwendete Tricalciumphosphat entsprach der analytischen Zusammensetzung nach meist verhältnismäßig gut der theoretischen. Strukturell dagegen war es meist Hydroxylapatit mit adsorbierter Phosphorsäure, bzw. ein Gemisch von Hydroxylapatit und β -Tricalciumphosphat.

²⁾ Die H₂O-Mengen wurden durch Ergänzen der gefundenen Prozentzahlen von CaO und P₂O₅ zu 100% ermittelt.

³⁾ H. H. FRANCK, M. A. BREDIG u. R. FRANK, l. c., S. 64.

⁴⁾ P. KRISCHE, Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln, Futtermitteln, Saatwaren und Bodenproben. Berlin 1922, 2. Auflage.

Eine wäßrige Ammoniumnitratlösung konnte also nicht zur Auslaugung verwendet werden. Kam z. B. statt der wäßrigen eine methylalkoholische Ammoniumnitratlösung zur Anwendung, so konnte die Bildung des Hydroxylapatits, da kein Wasser für die Hydrolyse vorhanden war, völlig zurückgedrängt werden. Bei der gleichen Ausgangssubstanz konnte nach einer Schütteldauer von ebenfalls 6 Stunden kein Apatit nachgewiesen werden. In Zukunft wurden die Analysesubstanzen zum größten Teil mit methylalkoholischer Ammoniumnitratlösung zur Entfernung des anwesenden Kalks 30 Minuten lang behandelt. Um das Trikaliumphosphat zu entfernen, mußten die Substanzen anschließend noch einmal kurz, d. h. 5 Minuten, mit Wasser geschüttelt werden.

Soweit es sich um Rhenanite handelte, wurden diese auf die oben erwähnte Art ausgelaugt. Sollten jedoch Apatite bzw. das β -Tricalciumphosphat analysiert werden, so konnten die meist daneben auftretenden Substanzen, wie Kalk, Trikaliumphosphat und Rhenanit auf Grund ihrer leichten Löslichkeit und der Unlöslichkeit des Apatits in 2%iger Zitronensäure bei 30 Minuten Schütteldauer bzw. Ammoniumcitratlösung bei 2 Stunden Schütteldauer von diesen Körpern getrennt werden.

Werden später die neu auftretenden Substanzen analysiert, so betrachten wir sie als phasenrein, wenn sie zunächst nach einer der oben erwähnten Methoden ausgelaugt worden sind, ein fremdlinienfreies Röntgendiagramm ergeben, bei verschiedener Darstellung entstehen und eine charakteristische Löslichkeit zeigen. Geben diese Substanzen bei der Analyse dann ein einfaches und gutes stöchiometrisches Verhältnis der Komponenten, so bezeichnen wir sie bis zum experimentellen Beweis des Gegenteils als Verbindungen.

Das Calcium wurde nach der üblichen Methode durch Fällen als Calciumoxalat und anschließender Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Die Phosphorsäure wurde mittels Ammoniummolybdatlösung gefällt. Im Niederschlag wurde das Ammoniak nach KJELDAHL bestimmt, und daraus die Menge der Phosphorsäure berechnet. Das Kalium wurde nach der Perchloratmethode bestimmt.

Hauptteil

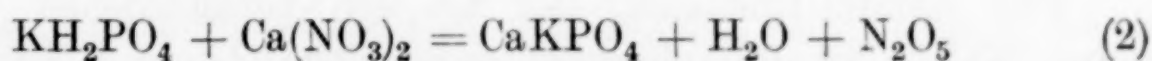
I. Das ternäre System $\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

a) α -Kalium-Rhenanit

In dem vorliegenden Abschnitt wird das Verhalten des Systems $\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ bei 1100—1200° C untersucht. Fast alle hierher ge-

hörenden Versuche sind in einer Atmosphäre von trockener, kohlensäurefreier Luft durchgeführt worden, da ebenso wie bei den Versuchen mit Natrium die Kohlensäure die Zusammensetzung der Körper und auch ihre Struktur beeinflussen kann.

Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse der abgeschreckten Versuche besprochen, d. h. die Gleichgewichte bei hohen Temperaturen, im Gegensatz zu den Versuchen mit langsamer Auskühlung, bei denen Veränderungen auftraten, die jedoch erst weiter unten behandelt werden sollen. Als Ausgangsgemisch wurde in den ersten beiden Versuchen Dicalciumphosphat einmal mit Kaliumcarbonat in Kohlensäureatmosphäre (Versuch 1, Tabelle 2) und das andere Mal mit Kaliumnitrat in gereinigter Luft (Versuch 2, Tabelle 2) zur Umsetzung gebracht, und zwar im $\text{Ca} : \text{K} : \text{PO}_4$ -Verhältnis 1 : 1 : 1. Die Versuchsdauer betrug 3 Stunden bei 1200°C . Im Gegensatz zu den analogen Versuchen beim Natrium, bei denen Calciumnatriumphosphat mit der ihm eigenen, dem K_2SO_4 isomorphen Struktur entstand, ergaben diese Versuche Körper mit Rhenanitstruktur, und zwar entsprachen sich die Diagramme der Versuche 1 und 2 vollkommen. Da bei Versuch 2 die Anwesenheit von Kohlensäure ausgeschlossen war, und bei Versuch 1 durch qualitativ-analytische Prüfung festgestellt werden konnte, daß die gesamte Kohlensäure des Kaliumcarbonats entfernt war, wurde der Körper auf Grund seiner Struktur im Gegensatz zum Carbonat-Natrium-Rhenanit einfach Kalium-Rhenanit genannt. Wenn während der Reaktion kein Verlust von Phosphorpentoxyd oder eines anderen Reaktionsteilnehmers eintritt, d. h. wenn, abgesehen von den abgetriebenen Gasen wie Kohlensäure und Stickstoffdioxid, die Reaktion verlustfrei verläuft (Kriechen der Substanz und Anbacken am Tiegel), so konnte man auf Grund der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches vermuten, daß dem Kalium-Rhenanit die Zusammensetzung $2\text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ entsprechend CaKPO_4 zukommt, da das Diagramm neben den Rhenanitlinien nur noch schwach die stärkste Apatitlinie erkennen ließ. Diese Vermutung wird auch durch Versuch 45 (Tabelle 2) mit den Ausgangsmaterialien



bestätigt. Auch das Glühprodukt dieses Versuches ergab ein völlig fremdlinienfreies Röntgendiagramm (vgl. S. 69). Der Kalium-Rhenanit bildete sich weiterhin auch, wenn z. B. Kalk oder Trikaliumphosphat bei der Reaktion — durch die Ausgangsmischung bedingt, wie weiter unten

näher ausgeführt — nebenher entstanden. Die Versuche, die hierüber weitgehenden Aufschluß geben, sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2
Versuche zur Bildung des α -Kalium-Rhenanits

Vers.- Nr.	Mischungsverhältnis d. Ausgangssubstanz	Ca:K: PO ₄	Temp. in ° C	Röntgen- diagr. Nr.	Röntgenbefund
1 _{II} b	2CaHPO ₄ + K ₂ CO ₃	1:1:1	1200	4742	{ α -Kalium-Rhenanit (+ Spur Kaliumapatit)
2 _{II} b	CaHPO ₄ + KNO ₃	1:1:1	1200	4567	{ α -Kalium-Rhenanit (+ Spur Kaliumapatit)
4 _{II} b	Ca ₃ P ₂ O ₈ + 2KNO ₃	3:2:2	1200	4745	{ α -Kalium-Rhenanit + Kalk
6 _{II} a	4CaHPO ₄ + 6KNO ₃	2:3:2	1200	4536	{ α -Kalium-Rhenanit + Spur Kalk + Spur Trikaliumphosphat
6 _{II} b	vgl. Vers. 6 _{II} a	2:3:2	1200	4537	vgl. Vers. 6 _{II} a
8 _{III} a	2Ca ₃ P ₂ O ₈ + 6KNO ₃	3:3:2	1200	4692	{ α -Kalium-Rhenanit + Kalk + Spur Trikaliumphosphat
8 _{III} b	vgl. Vers. 8 _{III} a	3:3:2	1200	4685	vgl. Vers. 8 _{III} a
27 b	Ca ₃ P ₂ O ₈ + 2KNO ₃	3:2:2	1150	4622	{ α -Kalium-Rhenanit + Kalk
45 b	KH ₂ PO ₄ + Ca(NO ₃) ₂	1:1:1	730/740	4780	α -Kalium-Rhenanit

Versuch 1_{II}b wurde in gereinigter Kohlensäure, Versuch 27b in wasserdampfhaltiger Luft, und die Versuche 2_{II}b, 4_{II}b, 6_{II}a + b, 8_{III}a + b und 45b in gereinigter Luft durchgeführt.

Die Versuchszeiten betrugen 3 Stunden, mit Ausnahme von Versuch 45b, der 6 Stunden dauerte.

Für die Analyse wurde der Kalium-Rhenanit von seinen Beimengungen, wie schon früher erwähnt, durch Auslaugung befreit. Trotzdem enthielt der Kalium-Rhenanit immer noch geringe Mengen Apatit, die durch Auslaugung nicht entfernt werden konnten, da Apatit in allen Lösungsmitteln unlöslicher als Rhenanit ist. Der Apatit wurde der Menge nach durch seine Unlöslichkeit in Ammoniumcitratlösung bestimmt, analysiert und bei der Berechnung des Ergebnisses berücksichtigt.

Der Kalium-Rhenanit, der bei den verschiedenen Versuchen neben Kalk, Trikaliumphosphat usw. entstanden war, wurde seiner Zusammensetzung nach bestimmt, und die Ergebnisse zeigen übereinstimmend (Tabelle 3), daß die schon oben erwähnte Annahme, daß dem Körper die Zusammensetzung CaKPO₄ zukommt, gerechtfertigt ist.

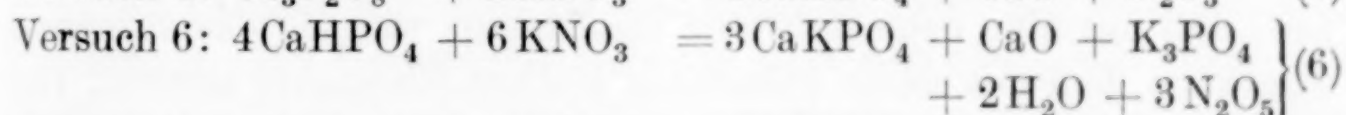
Tabelle 3
Analysen des α -Kalium-Rhenanits

Vers.- Nr.	Röntgen- diagr. Nr.	CaO		K ₂ O		P ₂ O ₅		Apatitgehalt
		%	Mole	%	Mole	%	Mole	
2 _{II} b	4695	33,5	2,12	27,0	1,02	40,0	1,00	3,05% Kaliumapatit
6 _{II} a	4542	34,0	2,18	27,6	1,05	39,5	1,00	—
27b	4700	34,1	2,20	24,6	0,94	39,4	1,00	1,2% Hydroxylapatit
45b	4862	33,4	2,10	26,2	0,98	40,3	1,00	7,6% Hydroxylapatit ¹⁾

Nr. 2_{II}b, 6_{II}a und 27b wurden 5 Minuten mit konzentrierter wäßriger Ammoniumnitratlösung ausgelaugt.

Nr. 45b wurde 30 Minuten mit konzentrierter methylalkoholischer Ammoniumnitratlösung und anschließend 5 Minuten mit reinem Wasser ausgelaugt.

Es verbleibt aber noch ein kleiner Überschuß an Kalk bzw. Apatit über diese Zusammensetzung hinaus, der wohl einerseits damit erklärt werden kann, daß trotz der Zerkleinerung (Siebung auf 6000 Maschen) und der anschließenden Auslaugung immer noch Kalk usw. mechanisch eingeschlossen blieb, andererseits aber auch mit einer homogenen Aufnahme von CaO in den Kristall von CaKPO₄ unter Mischkristallbildung gerechnet werden muß. Bei den Versuchen 4, 6 und 8 (Tabelle 2) trat ebenfalls Kalium-Rhenanit der ungefähren Zusammensetzung CaKPO₄ auf. Man darf daher ganz roh zunächst einmal folgende Gleichungen für die Versuche aufstellen:



Wie die Analysen zeigen, muß man sich darüber klar sein, daß die Gleichungen den Reaktionsverlauf nicht 100%ig genau wiedergeben. Für diese Abweichungen können folgende Erklärungen gefunden werden: es ist nicht zu erwarten, daß die Mischung der Ausgangssubstanzen vollkommen homogen erhalten werden kann; weiter ist beobachtet worden, daß ein kleiner Teil — scheinbar Alkaliphosphat, das vielleicht durch unvollständige Reaktion noch vorhanden

¹⁾ Es entstand primär in Nebenreaktion Hydroxylapatit, der aber dann bei der Versuchstemperatur von 730–740° C (Tabelle 2) nicht weiter reagierte.

ist — sich durch Kriechen über die Oberfläche des Sinterkorundschiffchens verteilt und so der Reaktion entzogen wird. Durch diese Erscheinungen wird also eine Verschiebung des Ausgangsmischungsverhältnisses hervorgerufen. Die dabei im Überschuß auftretenden Reaktionsteilnehmer — wie Kalk usw. — können durch Einbau in das Gitter des entstehenden Kalium-Rhenanits verbraucht werden, oder es findet in einer Nebenreaktion die Bildung von Hydroxylapatit statt, da bei fast allen Versuchen Wasserdampf — durch die Ausgangssubstanzen bedingt — während der Reaktion entsteht.

b) β -Kalium-Rhenanit

Bisher sind bei der Bildung des Kalium-Rhenanits nur immer die abgeschreckten Produkte untersucht worden. Läßt man jedoch sämtliche erwähnten Versuche langsam im Ofen auskühlen, so bekommt man einheitlich einen Körper neuer Struktur, und zwar ebenfalls teilweise mit den schon beim Kalium-Rhenanit genannten Beimengungen. Versuch 8 [$2\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 6\text{KNO}_3$, Gleichung (7)], bei dem diese neue Struktur nie auftrat, und Versuch 6 [$4\text{CaHPO}_4 + 6\text{KNO}_3$, Gleichung (6)], bei dem sie erst nach längerem Tempern unter 700°C erscheint, bilden eine Ausnahme.

Auf Grund der ersten Versuche, bei denen bei der Abschreckung der Kalium-Rhenanit auftrat und beim langsamen Auskühlen das Erscheinen der neuen Struktur beobachtet werden konnte, nahmen wir an, daß es sich hier — unter Wegfall des Kalium-Rhenanits — um eine neue Substanz handle. Es bestand auch die andere Möglichkeit, daß nur eine neue Substanz beigemischt war, da das Röntgendiagramm dem des schon bekannten Kalium-Rhenanits ähnelte, nur linienreicher war (d. h. die meisten Linien waren aufgespalten). Um diese Frage zu klären, wurden Versuche mit variierten Mischungsverhältnissen von $\text{Ca} : \text{K} : \text{PO}_4$ gemacht. Bei der langsamen Auskühlung der Versuche, bei denen das Verhältnis $\text{K} : \text{PO}_4$ noch nahe genug an $1 : 1$ lag, erhielt man immer wieder das neue Diagramm. Eine Abhängigkeit vom Ausgangsmischungsverhältnis lag also nicht vor. Zur Bestimmung eines vermuteten enantiotropen (oder monotropen) Umwandlungsproduktes wurden Temperversuche mit einem nach dem Versuch 1 (Tabelle 2) erhaltenen Kalium-Rhenanit ausgeführt. Von diesem Rhenanit wurden einzelne Proben 6 Stunden lang bei verschiedenen Temperaturen (zunächst 820 , 720 und 620°C) erhitzt und danach abgeschreckt. Bei der Abschreckung von 820 und 720°C wurde der schon bekannte Kalium-Rhenanit erhalten, während

in allen Präparaten, die von Temperaturen unter 700°C abgeschreckt wurden, die neue Substanz festzustellen war. Durch genauere Einengung ergab sich, daß der Umwandlungspunkt bei 705°C lag.

Es wurde weiterhin versucht, das aus den Versuchen unter 700°C erhaltene Produkt ähnlich dem Kalium-Rhenanit für die Analysen auszulaugen. Es gelang auch, den Kalk und das Trikaliumphosphat zu entfernen. Die anschließend durchgeführten Analysen ergaben die Tatsache, daß die Zusammensetzung des neuen Körpers (Tabelle 4) der des schon analytisch bestimmten Kalium-Rhenanits vollkommen entsprach.

Tabelle 4
Analysen des β -Kalium-Rhenanits

Vers.- Nr.	Röntgen- diag.-Nr.	CaO		K ₂ O		P ₂ O ₅		Apatitgehalt
		%	Mole	%	Mole	%	Mole	
1 a	4469	34,3	2,17	26,3	0,995	40,6	1,00	{ 11,6 % Kaliumapatit
2 a	4470	34,1	2,20	27,1	1,04	39,4	1,00	{ 8,7 % Kaliumapatit
4 a	4430	34,75	2,23	23,4	0,90	39,5	1,00	{ 5,6 % Hydroxylapatit
6 ₁₁ a + b	4699	33,2	2,145	27,4	1,05	39,3	1,00	{ 8,1 % Hydroxylapatit

Die Produkte der Versuche 6₁₁a und 6₁₁b sind zusammen bei 600°C 6 Stunden lang getempert worden. Sämtliche Analysenprodukte wurden 5 Minuten in konzentrierter wäßriger Ammoniumnitratlösung ausgelaugt.

Es handelt sich also im vorliegenden Falle um eine Strukturänderung. Die Umwandlung konnte auch rein thermisch durch Aufnahme der Abkühlungs- bzw. Erhitzungskurven nachgewiesen werden, da sie mit einer merklichen Wärmetönung verbunden ist. Die genaue Umwandlungstemperatur wurde auf diese Weise ebenfalls zu 705°C festgelegt. Nach dieser Klärung wurde der oberhalb 705°C beständige Kalium-Rhenanit als α -Kalium-Rhenanit, der unter 705°C beständige als β -Kalium-Rhenanit bezeichnet (Abb. 2 und 3, S. 69).

Die Bruttoanalysezahlen des β -Kalium-Rhenanits zeigen ungefähr dieselben Abweichungen — hauptsächlich mehr Kalk — wie die beim α -Kalium-Rhenanit. Während ein großer Teil des Kalkgehaltes der β -Kalium-Rhenanitpräparate (Tabelle 4) durch die Beimengung von Apatit erklärt wird, fehlt eine solche Apatitbeimengung beim α -Kalium-Rhenanit fast vollkommen. Die Form, in der der überschüssige Kalk in den Präparaten vorliegt, ist somit verschieden

bei der Versuchstemperatur einerseits und bei den während der Abkühlung durchlaufenen tieferen Temperaturen andererseits: bei den letzteren liegt der überschüssige Kalk zum größten Teil als Apatit vor, und zwar als „Kaliumapatit“ (vgl. Abschnitt c), wenn Dicalciumphosphat, und als Hydroxylapatit, wenn Tricalciumphosphat zur Anwendung kam. Bei den α -Kalium-Rhenanitproben (Tabelle 3) muß der Kalkgehalt zum weitaus größten Teil in das Gitter des α -Kalium-Rhenanits eingebaut sein und sich bei der Umwandlung von α - zu β -Kalium-Rhenanit auf dem Abkühlungswege in Form von Apatit ausscheiden.

Die Frage, warum der α -Kalium Rhenanit mit der einfachen Zusammensetzung CaKPO_4 Rhenanitstruktur gleich dem Carbonat-Natrium-Rhenanit besitzt, der — nach der ersten Mitteilung — einen weit verwickelteren Aufbau hat, wird im Abschnitt über das quaternäre System $\text{CaO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-CO}_2$ behandelt werden.

c) Kaliumapatit

Der bei der Auslaugung mit Ammoniumcitratlösung von α - bzw. β -Kalium-Rhenanit erhaltene unlösliche Rückstand erwies sich dem Röntgendiagramm nach als Apatit. Bei den Versuchen 1 und 2 (Tabelle 2) war das Interferenzbild jedoch nicht mit dem irgendeines bekannten Apatits identisch. Bei den Versuchen mit dem Verhältnis der Ausgangssubstanzen 1 Mol Dicalciumphosphat + 1 Mol Kaliumnitrat (Versuch 2, Tabelle 4) und 2 Mole Dicalciumphosphat + 1 Mol Kaliumcarbonat (Versuch 1, Tabelle 4) entstand er bei der langsamen Auskühlung bis zu 11,6%. Bei einer geringen Abweichung vom Verhältnis der Ausgangssubstanzen $\text{Ca:K:PO}_4 = 1:1:1$, nämlich 4:3:4 (Versuch 18_{II}, Tabelle 5), zeigten die Diagramme dieselben Ergebnisse wie bei den Versuchen mit dem Verhältnis 1:1:1.

Erniedrigt man das Kalium-Phosphorsäureverhältnis noch weiter, z. B. bis zum Verhältnis $\text{Ca:K:PO}_4 = 3:2:3$ (Versuch 13, Tabelle 5), so entsteht dieser Apatit bei der Abschreckung in weitaus größerer Menge (vgl. Abb. 4, S. 69).

Versuch 13b war zunächst unter dem Gesichtspunkt der oben-erwähnten Versuchsreihe durchgeführt worden, welche die Bildung von α - bzw. β -Kalium-Rhenanit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Ausgangssubstanzen aufklären sollte. Der Versuch 13b und seine Wiederholungen ergaben eine schwankende Ausbeute von 30—60% an Apatit (Tabelle 5) neben α -Kalium-Rhenanit. Daß die Ausbeute des Apatits sich nicht in engeren Grenzen hielt, hängt wohl

in erster Linie mit der von Versuch zu Versuch zwangsweise nicht ganz gleichen Abschreckungsgeschwindigkeit zusammen, die ja nicht immer gleichmäßig zu gestalten ist.

Tabelle 5
Versuche zur Bildung des Kaliumapatits

Vers.-Nr.	Mischungsverhältnis d. Ausgangssubstanz	Ca:K:PO ₄	Temp. °C	Röntgen-diagr. Nr.	Röntgenbefund
13a	3CaHPO ₄ + 2KNO ₃	3:2:3	1100	4548	{ β-Kalium-Rhenanit + 40,6% β-Tricalciumphosphat
13b	vgl. Vers. 13a	3:2:3	1100	4543	{ 65,25% Kaliumapatit + α-Kalium-Rhenanit
13 _{II} b	vgl. Vers. 13a	3:2:3	1100	5171	{ 49,4% Kaliumapatit + α-Kalium-Rhenanit
13 _{III} b	vgl. Vers. 13a	3:2:3	1100	5274	{ 35,3% Kaliumapatit + α-Kalium-Rhenanit
13 _{IV} b	1,5Ca ₂ P ₂ O ₇ + 2KNO ₃	3:2:3	1100	—	{ 52,75% Kaliumapatit + α-Kalium-Rhenanit
13 _V b	vgl. Vers. 13 _{IV} b	3:2:3	1100	—	{ 46,1% Kaliumapatit + Kalium-Rhenanit
18 _{II} b	4CaHPO ₄ + 3KNO ₃	4:3:4	1150	5168	{ 16,6% Kaliumapatit + α-Kalium-Rhenanit

Vorstehende Versuche sind in gereinigter Luft ausgeführt worden. Die Mengen Kaliumapatit in den Proben sind durch Bestimmung ihres in Ammoniumcitratlösung unlöslichen Anteiles ermittelt worden.

Die abgeschreckte Substanz des Versuches 13b mußte für die Reindarstellung des Apatits mit Ammoniumcitratlösung ausgelaugt werden. Ein Produkt nach Versuch 13b, das auf Grund der Ammoniumcitratlöslichkeit 65% Apatit enthielt, löste sich jedoch fast vollständig — nämlich zu 98,75% — in Zitronensäure. Im Gegensatz zu allen bisher bekannten Substanzen mit Apatitstruktur ist also dieser Apatit in 2%iger Zitronensäure bei einer Schütteldauer von 30 Minuten so gut wie vollkommen löslich.

Tabelle 6 gibt die Zusammensetzung dieses Apatits aus vier verschiedenen Versuchen wieder:

Tabelle 6
Analysen des Kaliumapatits

Vers.-Nr.	% CaO	% K ₂ O	% P ₂ O ₅	Mole CaO	Mole K ₂ O	Mole P ₂ O ₅
13 _{II} b	45,7	10,7	43,1	8,00	1,11	2,98
13 _{III} b	45,5	12,1	42,0	8,00	1,265	2,92
13 _{IV} b	45,6	11,4	42,4	8,00	1,19	2,945
13 _V b	45,9	10,8	42,9	8,00	1,12	2,955

Er enthält — wie die Analysenergebnisse zeigen — neben Ca- und PO_4 -Ionen als weiteren Bestandteil nur noch K-Ionen. Der Apatit wird darum kurz Kaliumapatit genannt. Wie die Molzahlen zeigen, kann man dem Kaliumapatit die Formel $8\text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ oder $\text{Ca}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$ zuschreiben. Die Anwesenheit von Wasser in der Struktur des Apatits ist einerseits durch die Analysenzahlen (Summe: 99,6%), andererseits auch insofern ausgeschlossen, als bei den Versuchen 13_{iv}b und 13_vb im Ausgangsmaterial wasserfreie Substanzen, z. B. Calciumpyrophosphat (bei 1200° C hergestellt) statt Dicalciumphosphat und Kaliumnitrat (bei 150° C getrocknet) zur Anwendung kamen. Da die X_2 -Plätze der allgemeinen Apatitformel $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ unbesetzt scheinen, kann man schon im voraus auf ein Verhalten schließen, das von dem der bisher bekanntgewordenen Apatite erheblich abweichen wird. Daß diesen Annahme ihre Berechtigung hat, beweist seine fast 100%ige Löslichkeit in Zitronensäure.

Zunächst ist noch der Widerspruch zu klären, der darin zu liegen schien, daß sich der Kaliumapatit bei den Versuchen 1 und 2 vornehmlich bei langsamer Abkühlung bildete, dagegen im Versuch 13 mit einem geringeren Gesamtkaliumgehalt nur durch Abschreckung erhalten werden konnte. Hierfür läßt sich folgende Erklärung geben: aus dem Vorhandensein von Apatit bei den abgeschreckten Proben des Versuchs 13 erkennt man, daß der Kaliumapatit bei hoher Temperatur neben Kalium-Rhenanit stabiler als das bei tiefer Temperatur, also bei langsamer Abkühlung, sich bildende β -Tricalciumphosphat ist, welches übrigens hier bis zu 8% Kaliumoxyd in sein Gitter eingeschlossen hat (vgl. folgenden Abschnitt über β -Tricalciumphosphat). Dagegen war bei den abgeschreckten wie bei den langsam ausgekühlten Proben der Versuche 1 und 2 mit Dicalciumphosphat der Kaliumapatit neben α - bzw. β -Kalium Rhenanit beständig. Daß sich hier bei der langsamen Abkühlung mindestens die doppelte Menge Kaliumapatit als bei der Abschreckung bildete, erklärte sich dadurch, daß bei der Umwandlung von α - nach β -Kalium-Rhenanit Kalk aus dem α -Kalium-Rhenanitgitter freigegeben werden muß, da der α -Kalium-Rhenanit Kalk in größerer Menge aufnehmen kann als der β -Rhenanit (vgl. S. 57/58). Diese geringe, aus dem Kalküberschuß des angewandten CaHPO_4 zur Verfügung stehende Menge Kalk wird bei der Abkühlung in Form von Kaliumapatit ausgeschieden, ein Vorgang, der bei Abschreckung nur unvollständig verläuft. Diese Tatsache, daß bei der langsamen Abkühlung aus dem kalkhaltigen α -Kalium-Rhenanit Kalk verfügbar wird, erklärt nun auch die

β -Tricalciumphosphatbildung beim Versuch 13, da in diesem Falle der Kalkgehalt (vgl. Tabelle 6 und 8) im Verhältnis zum restlichen Kaliumgehalt neben dem β -Kalium-Rhenanit zu hoch wird, bzw. der Kaliumgehalt zu niedrig, um den Kaliumapatit seiner Zusammensetzung nach (über 11% K_2O) überhaupt noch bilden zu können. Es entsteht hier an seiner Stelle β -Tricalciumphosphat mit etwa 8% K_2O im Gitter.

Warum hat nun der Körper mit der Zusammensetzung $Ca_8K_2 \cdot (PO_4)_6$ Apatitstruktur? Einen ähnlichen Fall zeigten schon FERRARI und ZAMBONINI¹⁾, die die Struktur des Pyromorphits $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ auch beim Bleiphosphat $[Pb_3(PO_4)_2]_3$ feststellten. Beim wahren Tricalciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ konnte bisher noch keine Modifikation mit Apatitstruktur festgestellt werden^{2) 3)}. Im vorliegenden Falle des Kaliumapatits ist aber in je 3 zum Elementarkörper vereinigten Molekülen Tricalciumphosphat 1 Calciumion durch 2 Kaliumionen ersetzt worden. Dadurch wird die Struktur des Tricalciumphosphats in die Apatitstruktur übergeführt. Es kann hier also die Einführung der Kaliumionen mit ihrem größeren Ionenradius (1,33 Å, also fast gleich dem der Pb^{++} -Ionen von 1,32 Å) diese Wirkung hervorrufen, d. h. daß im Falle des Bleies bereits 9 Kationen zur Raumerfüllung des Gitters ausreichen, während beim Calcium (1,06 Å) noch der Ersatz eines Calciumions durch zwei einwertige Ionen mit größerem Radius notwendig ist, um durch diese Vergrößerung die Struktur auch ohne die X-Atome der Formel $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$ beständig zu machen. Diese beiden Fälle, das Bleiphosphat $Pb_9(PO_4)_6$ und das Calciumkaliumphosphat $Ca_8K_2(PO_4)_6$, zeigen also, daß gerade die Stellen im Gitter, die bisher als besonders wesentlich für den Aufbau des Apatits galten⁴⁾, z. B. von Fluor beim Fluorapatit usw., nicht unbedingt besetzt sein müssen, um die Apatitstruktur aufrecht zu erhalten. Vielmehr kommt man zu der Annahme, daß die Struktur der Apatite durch die PO_4 -Ionen im wesentlichen bestimmt ist (vgl. die Anionengitter), wobei aber die Kationen bestimmten Bedingungen, z. B. Zahl und Raumerfüllung, genügen müssen. Es erweist sich also auch hier der Gesichtspunkt, auf den bereits bei der Diskussion der

¹⁾ A. FERRARI u. F. ZAMBONINI, Strukturbericht 1913–1926, Anorg. Teil 359.

²⁾ M. A. BREDIG, H. H. FRANCK u. H. FÜLDNER I, Z. Elektrochem. 38 (1932), 158.

³⁾ M. A. BREDIG, H. H. FRANCK u. H. FÜLDNER II, Z. Elektrochem. 39 (1933), 959.

⁴⁾ M. MEHMEL, Z. Kristallogr. 75 (1930), 323.

Strukturchemie der Apatitgruppe früher hingewiesen wurde¹⁾, daß strenge einfache Substitutionsregeln bei diesen komplizierten Strukturen nicht zu erwarten sind, als gültig.

d) β -Tricalciumphosphat

Im vorigen Kapitel, in dem die Bildungsbedingungen des Kaliumapatits erläutert wurden, spielte der Versuch 13 mit dem Ausgangsmischungsverhältnis $\text{Ca} : \text{K} : \text{PO}_4 = 3 : 2 : 3$ eine bevorzugte Rolle. Bei langsamer Auskühlung bildeten sich bis zu ungefähr 60% β -Tricalciumphosphat. Läßt man den Kaliumgehalt in der Ausgangsmischung weiter absinken, z. B. $\text{Ca} : \text{K} : \text{PO}_4 = 1,9 : 1 : 1,9$ (Versuch 11), $2 : 1 : 2$ (Versuch 12 und 14), $2,6 : 1 : 2,6$ (Versuch 10) und $3 : 1 : 3$ (Versuch 9), so erhält man bei den abgeschreckten Proben dieser Versuche (Tabelle 7) in keinem Falle α -Kalium-Rhenanit; auch der Kaliumapatit tritt nicht mehr auf.

Tabelle 7
Versuche zur Bildung des β -Tricalciumphosphats

Vers.-Nr.	Mischungsverhältnis der Ausgangssubst.	Ca : K : PO ₄	Temp. in °C	Röntgen-diagr. Nr.	Röntgenbefund
9 a	$3\text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3$	3 : 1 : 3	1200	4514	{ β -Tricalciumphosphat (modifiziert)
9 b	vgl. Vers. 9 a	3 : 1 : 3	1200	4513	{ β -Tricalciumphosphat (modifiziert)
10 b	$2,6\text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3$	2,6 : 1 : 2,6	1150	4527	{ β -Tricalciumphosphat + Calciumkalium-pyrophosphat
11 b	$3,8\text{CaHPO}_4 + 2\text{KNO}_3$	1,9 : 1 : 1,9	1150	4540	{ β -Tricalciumphosphat + 50% Calciumkalium-pyrophosphat
13 a	$3\text{CaHPO}_4 + 2\text{KNO}_3$	3 : 2 : 3	1150	4548	{ β -Tricalciumphosphat + β -Kalium-Rhenanit

Die Versuchsdauer betrug in allen Fällen 3 Stunden; alle Versuche wurden in gereinigter Luft durchgeführt.

Die in allen abgeschreckten Versuchen einheitlich auftretende Substanz ist das bereits erwähnte β -Tricalciumphosphat. Außer im Versuch 9 und 13 a wurde daneben das Auftreten einer neuen Substanz festgestellt, dessen Klärung im nächsten Abschnitt erfolgt.

Wie bisher sollen auch hier zuerst die Versuche, bei denen die Glühprodukte abgeschreckt wurden, behandelt werden. Wurden die Präparate entweder 2 Stunden mit Ammoniumcitratlösung oder

¹⁾ M. A. BREDIG, H. H. FRANCK u. H. FÜLDNER II, l. c., S. 962.

$\frac{1}{2}$ Stunde mit 2%iger Zitronensäure geschüttelt, so löste sich in beiden Fällen die bei diesen Versuchen neu aufgetretene Substanz, und es blieb eine Substanz mit β -Tricalciumphosphatgitter zurück. Die Mengen dieses Rückstandes, die bei der verschiedenen Behandlungsweise erhalten wurden, waren bei ein und demselben Versuch verschieden, und zwar blieb bei der Ammoniumcitratbehandlung jedesmal ein größerer Rückstand als bei der Behandlung mit Zitronensäure. Am Versuch 9b kann man diese Erscheinung am einfachsten verfolgen: das β -Tricalciumphosphat schien dem DEBYE-SCHERRER-Diagramm nach rein zu sein, d. h. die neue Substanz konnte höchstens bis zu 5% daneben vorhanden sein, denn bei 5% liegt ungefähr die Grenze, bei der man in einem linienreichen Diagramm noch eine Beimengung erkennen kann. Das hier vorliegende β -Tricalciumphosphat war aber nur zu ungefähr 40% in Zitronensäure löslich, während sich in Ammoniumcitratlösung günstigsten Falles 7,8% lösen konnten. Diese Erscheinung weicht von dem bisher bekannten Verhalten des β -Tricalciumphosphats (ohne Alkalieinschluß) ziemlich stark ab. TROEMEL¹⁾ z. B. gibt für Tricalciumphosphat folgende Werte an: Löslichkeit in 2%iger Citronensäure 53,8%, in Ammoniumcitratlösung 21,3%. Aber nicht das allein bedingt den Unterschied zu dem bisher bekannten β -Tricalciumphosphat. Schon die ersten Röntgendiagramme zeigten eine Verschiebung der Linien, d. h. es mußte sich hier um eine geringe Modifizierung in der Struktur handeln. Eine nähere Aussage konnte man aber erst machen, nachdem man die verschiedenen Produkte nach ihrer Auslaugung analysiert hatte.

Tabelle 8
Analysen des β -Tricalciumphosphats

Vers.-Nr.	Röntgen-diagr. Nr.	% CaO	% K ₂ O	% P ₂ O ₅	Mole CaO	Mole K ₂ O	Mole P ₂ O ₅
9b	4674	52,0	2,9	45,0	0,929	0,032	0,317
10b	4654	51,25	4,7	44,05	0,961	0,05	0,3105
11b	4655	50,65	5,2	44,1	0,906	0,056	0,3105
18b	4638	49,3	8,45	42,0	0,881	0,09	0,296

Das β -Tricalciumphosphat wurde auf Grund seiner Unlöslichkeit in Ammoniumcitratlösung von seinen Beimengungen befreit.

Es enthielten alle Substanzen kleine Mengen Kalium, und zwar 2–8% (auf Kaliumoxyd berechnet). Vergleich man die Röntgendiagramme dieser Präparate, so konnte man feststellen, daß der

¹⁾ G. TROEMEL, Die Phosphorsäure 3 (1933), 129.

Zunahme der Veränderung des Diagrammes eine Zunahme des Kaliumoxydgehaltes parallel ging.

Der Kaliumoxydgehalt hat noch eine andere Wirkung auf das Verhalten des Tricalciumphosphats: nicht nur, daß er die β -Struktur des Tricalciumphosphats modifiziert, sondern er macht sie sogar noch oberhalb 1250° C stabil, d. h. bei einer Temperatur, bei der das reine Tricalciumphosphat eigentlich α -Struktur besitzt¹⁾. Man könnte sich auch vorstellen, daß der Kaliumgehalt eine so große Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeit von der α - zur β -Struktur bewirkt, daß die angewendete Abschreckungsgeschwindigkeit nicht ausreichte, um die α -Struktur zu erhalten.

e) Calciumkaliumpyrophosphat

Für die im vorigen Abschnitt angedeutete neue, neben α -Tricalciumphosphat auftretende Verbindung lag zunächst kein Versuch vor, in dem sie sich rein gebildet hätte, so daß man sie durch eine Analyse festlegen bzw. ein fremdlinienfreies Diagramm von ihr hätte erhalten können. Einen Hinweis auf die ungefähre Zusammensetzung konnte man dem Versuch 11 b (Tabelle 7) entnehmen, bei dem durch Abschreckung etwa 50% der Substanz neben β -Tricalciumphosphat entstanden waren. Nimmt man nun an, daß das β -Tricalciumphosphat im Höchstfalle 8% Kaliumoxyd enthält, so berechnet sich für die restliche Substanz ein Kaliumoxydgehalt von etwa 30%, der über den Kaliumoxydgehalt des α -Kalium-Rhenanits (etwa 27%) hinausgeht. Daraus ergab sich die Vermutung, daß diese Substanz ein Calciumkaliumpyrophosphat der wahrscheinlichen Zusammensetzung

Tabelle 9 (vgl. auch Tabelle 7)

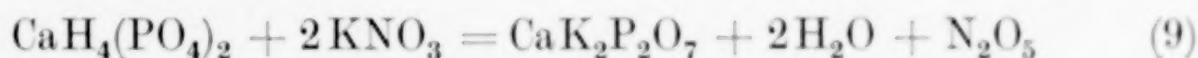
Versuche zur Bildung des Calciumkaliumpyrophosphats

Vers.-Nr.	Mischungsverhältnis der Ausgangssubstanz	Ca:K:PO ₄	Temp. in °C	Röntgen-diagr. Nr.	Röntgenbefund
61 b	$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + 2\text{KNO}_3$	1:2:2	900	5284	{ Calciumkaliumpyrophosphat
62 _{II} b	$\text{CaHPO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$	1:2:2	1200	5288	{ Calciumkaliumpyrophosphat
65 a	$11\text{CaHPO}_4 + 3\text{K}_2\text{HPO}_4$	11:6:11	1100	5301	{ Calciumkaliumpyrophosphat + Calciumpyrophosphat

Versuchsdauer betrug bei Versuch 65a 3 Stunden, bei den Versuchen 61b und 62_{II}b 0,5 Stunden.

¹⁾ M. A. BREDIG, H. H. FRANCK u. H. FÜLDNER II, l. c., S. 967.

$\text{CaK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sein konnte, da diese Substanz etwa einen Kaliumoxyd-gehalt von 30% besitzen muß. So mußte bei einem Versuch, bei dem die Ausgangsmischung auf die Bildung nur dieser Substanz eingestellt war, nach dem Glühen das Diagramm rein auftreten. Versuch 61 b (Tabelle 9), bei dem 1 Mol Monocalciumphosphat mit 2 Molen Kalium-nitrat bei 900° C geglüht wurden, und der erwartungsgemäß nach



reagieren sollte, bestätigte diese Vermutung. Das Produkt wurde ähnlich dem Kalium-Rhenanit ausgelaugt und analysiert.

Die sich ergebende Zusammensetzung (Tabelle 10) stimmte mit der erwarteten befriedigend überein, d. h. es handelt sich tatsächlich um ein gemischtes Calciumkaliumpyrophosphat, dem man die Zusammensetzung $\text{CaK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zuschreiben konnte.

Tabelle 10
Analysen des Calciumkaliumpyrophosphats

Vers.-Nr.	% CaO	% K ₂ O	% P ₂ O ₅	Mole CaO	Mole K ₂ O	Mole P ₂ O ₅
61 b	19,14	33,7	46,2	0,95	0,91	1,00
62 ₁₁ b	23,6	30,3	45,85	1,29	1,00	1,00

Die Analysensubstanzen wurden nach der schon beim Kalium-Rhenanit erörterten Methode ausgelaugt: 30' $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_4\text{NO}_3$ und 5' H_2O .

Die Betrachtung der langsam ausgekühlten Produkte der oben beschriebenen Versuche erübrigt sich, da sie von den abgeschreckten nicht abweichen¹⁾.

f) Zusammenstellung des Systems

Die erfolgenden Ausführungen können nur unter dem Gesichtspunkt betrachtet werden, daß sie lediglich einen qualitativen Überblick geben, und somit auch die Phasengrenzen im System $\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ nicht genau bestimmt sind. Alle bisher bestimmten Verbindungen, die bei der Abschreckung von der Versuchstemperatur erhalten wurden, d. h. also, die bei 1100—1200° stabil sind, lassen sich gut in einen Schnitt des Systems $\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ einfügen, den man bei ungefähr 1200° C durch das räumliche *T-c*-Diagramm des Systems (Abb. 1, S. 67) legt. Die zu dieser Zusammenstellung und deren Bestätigung noch nötigen Versuche sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die

¹⁾ Anm.: Ein inzwischen analog hergestelltes Calciumnatriumpyrophosphat $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (genauer: 1,165 Mole CaO; 0,964 Mole Na_2O pro 1,0 Mole P_2O_5) zeigt ein von der entsprechenden Kaliumverbindung verschiedenes Röntgendiagramm.

binären Systeme $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ ^{1, 2)}, $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ und $\text{CaO-K}_2\text{O}$, bilden die Seiten des gleichschenkligen Dreiecks, in welches die ternären Zusammensetzungen in der üblichen Weise eingetragen werden.

Tabelle 11
Versuche zur Bestätigung des Systems $\text{CaO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$

Vers.-Nr.	Mischungsverhältnis der Ausgangssubst.	Vers.-Dauer in Std.	Temp. °C	Röntgen-diagr. Nr.	Röntgenbefund
2 _{II} b	$\text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3$	3	1200	4567	α -Kalium-Rhenanit
8 _{III} b	$2\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 6\text{KNO}_3$	3	1200	4685	{ α -Kalium-Rhenanit + Kalk + Trikaliumphosph.
9 b	$3\text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3$	3	1200	4513	β -Tricalciumphosphat
10 b	$2,6\text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3$	3	1150	4527	{ β -Tricalciumphosphat + Calciumkaliumpyrophosphat
13 b	$3\text{CaHPO}_4 + 2\text{KNO}_3$	3	1150	4543	{ α -Kalium-Rhenanit + Kaliumapatit
25 b	$2\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 3\text{KNO}_3$	3	1150	4599	{ α -Kalium-Rhenanit + Kalk + Kaliumapatit
27 b	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 2\text{KNO}_3$	3	1150	4622	{ α -Kalium-Rhenanit + Kalk
54 b	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 6\text{KNO}_3$	3	1200	4903	{ α -Kalium-Rhenanit + Kalk + Trikaliumphosphat
61 b	$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + 2\text{KNO}_3$	0,5	900	5284	Calciumkaliumpyrophosph.
62 b	$\text{CaHPO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$	2	1200	5290	{ α -Kalium-Rhenanit + Calciumkaliumpyrophosphat
63 b	$2\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3	1200	5297	{ α -Kalium-Rhenanit + Trikaliumphosphat
64 b	$2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{KH}_2\text{PO}_4$	1	1200	5294	{ α -Kalium-Rhenanit + Trikaliumphosphat + Calciumkaliumpyrophosphat
65 a	$11\text{CaHPO}_4 + 3\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KNO}_3$	3	1100	5301	{ Calciumpyrophosphat + Calciumkaliumpyrophosph.
68 b	$12\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	3	1000	5309	Kaliumpyrophosphat

Alle Versuche wurden in gereinigter Luft durchgeführt, Versuch 27 b in wasserdampfhaltiger Luft.

Die Analysen zeigen, daß der α -Kalium-Rhenanit bei der Temperatur von 1200° C in der Lage ist, Kalk bzw. Kalium über die stöchiometrische Zusammensetzung hinaus aufzunehmen. Demzufolge muß dem α -Kalium-Rhenanit ein verhältnismäßig großer Beständigkeitsbereich (α -Rh, Abb. 1) im System eingeräumt werden. Hier sei erwähnt — um die Abweichung der Analysenwerte von den theoretischen

¹⁾ M. A. BREDIG, H. H. FRANCK u. H. FÜLDNER II, l. c., S. 959.

²⁾ G. TROEMEL, Die Phosphorsäure **3** (1933), 129.

zu erklären — daß nicht damit gerechnet werden kann, daß die Werte genau die Formel CaKPO_4 ergeben, wenn beim Glühen noch Kalk oder Alkaliphosphat zugegen sind, da sich in diesem Fall immer die Zusammensetzung ergibt, die auf der Grenze des Beständigkeitsbereiches der α -Rhenanitstruktur und des jeweiligen 2-Phasengebietes, z. B.

α -Kalium-Rhenanit — Kalk oder α -Kalium-Rhenanit — Trikaliumphosphat, liegt.

Dem Kaliumapatit (K-Ap, Abb. 1) und auch dem Calciumkaliumpyrophosphat (Cakpph, Abb. 1) müssen ebenso wie dem α -Kalium-Rhenanit Flächen im System zugeordnet werden, da sie ebenfalls (vgl. Analysen) kleine Mengen Kalk, Kaliumoxyd bzw. Phosphorpentoxyd in ihr Gitter aufnehmen können. Sollten die drei aufgeführten Körper die einzigen ternären Verbindungen dieses Systems bei ungefähr 1200°C sein, so ist damit auch die ungefähre Lage der 2- bzw. 3-Phasengebiete bekannt, denn es konnte kein Versuch ermittelt werden, bei dem z. B. Calciumpyrophosphat und α -Kalium-Rhenanit oder Kaliumpyrophosphat und α -Kalium-Rhenanit nebeneinander auftraten. Wäre eine dieser Annahmen richtig gewesen, so hätte diese durch entsprechende Versuche bestätigt werden müssen.

Man kann jetzt an Hand der Darstellung (Abb. 1) auch erkennen, warum von den Versuchen, in denen man neben α -Kalium-Rhenanit weder Kalk noch Alkaliphosphat usw. beobachten konnte (z. B. Versuch 1 und 2), ausgehend, nacheinander bei sinkendem Kaliumgehalt zunächst Kaliumapatit neben α -Kalium-Rhenanit und dann β -Tricalciumphosphat neben Calciumkaliumpyrophosphat auftraten. Dieses

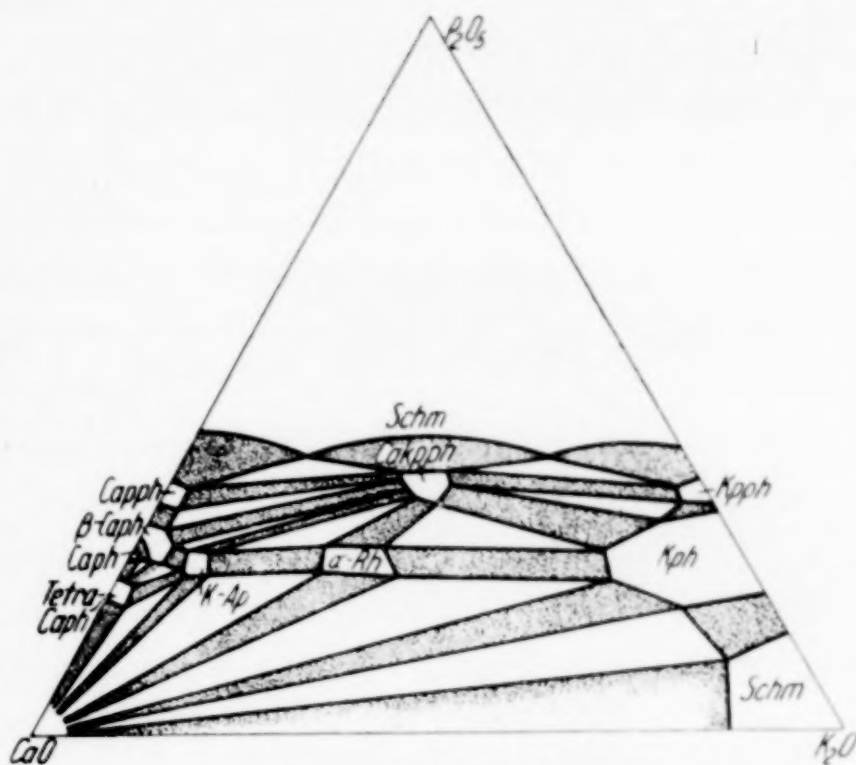


Abb. 1. Schnitt durch das räumliche T - c -Diagramm des Systems $\text{CaO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ bei 1200°C

Cakpph: Calciumkaliumpyrophosphat. Caph: Calciumpyrophosphat. Kpph: Kaliumpyrophosphat. β -Caph: β -Tricalciumphosphat. Caph: α -Tricalciumphosphat. K-Ap: Kalium-Apatit. α -Rh: α -Kalium-Rhenanit. Kph: Trikaliumphosphat. Tetra-Caph: Tetracalciumphosphat. Schm: Schmelze

Erscheinen von zwei neuen Substanzen erklärt sich dadurch, daß in den dazwischen liegenden 3-Phasengebieten, α -Kalium-Rhenanit-Calciumkaliumpyrophosphat — Kaliumapatit und Calciumkaliumpyrophosphat — β -Tricalciumphosphat-Kaliumapatit keine Glühversuche gemacht worden sind. Das β -Tricalciumphosphat (β -Caph), das im vorliegenden Falle keine reine binäre Verbindung ist, und dessen Kaliumgehalt unter kontinuierlicher Gitteränderung bis zu 8% (auf Kaliumoxyd berechnet) ansteigt, und das vermutlich auch Phosphorpentoxyd im Überschuß, in Form von P_2O'' - oder PO_3' -Ionen, in sein Gitter aufnehmen kann, hat somit bei 1200° seinen Beständigkeitsbereich außerhalb $Ca_3P_2O_8$ ¹⁾. Das reine Tricalciumphosphat (Caph, Abb. 1) besitzt nämlich bei dieser Temperatur (1200° C) bereits α -Struktur²⁾. Auffallend groß mußte der Beständigkeitsbereich der Trikaliumphosphatstruktur angenommen werden, weil bei Versuchen, bei denen neben reinem K_3PO_4 nach der Bruttozusammensetzung des Präparates noch ungefähr 60% α -Kalium-Rhenanit zu erwarten gewesen wären, schätzungsweise kaum noch 10% vorhanden waren (Schätzung nach DEBYE-SCHERRER-Diagrammen). Der Kalk nimmt natürlich keine der im Diagramm umliegenden Verbindungen auch nur in Spuren auf. Die Abgrenzung der Schmelzzonen (Schm, Abb. 1) ist experimentell nicht genau bestimmt worden, doch würde eine genauere Festlegung das Gesamtbild nicht wesentlich ändern.

g) Die Löslichkeit der bisher beschriebenen Körper in Zitronensäure- und Ammoniumcitratlösung

Von den bisher beschriebenen Körpern sind in 2%iger Zitronensäure der α -Kalium-Rhenanit, β -Kalium Rhenanit, das Calciumkaliumpyrophosphat und der Kaliumapatit vollständig löslich. Das kaliumhaltige β -Tricalciumphosphat ist in Zitronensäure bei einer Schütteldauer von 30 Minuten nur zu ungefähr 44% (Versuch 9b: 43,8%) löslich. Während sich α - und β -Kalium-Rhenanit in PETERMANN'scher Ammoniumcitratlösung vollständig auflösen (Schütteldauer 2 Stunden), konnte bereits der Kaliumapatit durch seine geringe Lösungsgeschwindigkeit in Ammoniumcitratlösung vom Kalium-Rhenanit getrennt werden. Das Calciumkaliumpyrophosphat kann in Ammoniumcitratlösung bei 2stündiger Schütteldauer bis zu 90% in Lösung gebracht werden, während sich das kaliumhaltige

¹⁾ Vgl. jedoch auch die Möglichkeit, daß hier nur α -Tricalciumphosphat vorliegt, S. 64, Zeile 7 ff.

²⁾ M. A. BREDIG, H. H. FRANCK u. H. FÜLDNER II, l. c., S. 967.

β -Tricalciumphosphat in derselben Zeit höchstens zu 7,8% (Versuch 9b) löst.

Zu der geringeren Löslichkeit des kaliumhaltigen β -Tricalciumphosphats im Gegensatz zum reinen Tricalciumphosphat ist zu bemerken, daß also beim alkalischen Aufschluß mittels Kaliumoxyd der Alkaligehalt nicht zu klein gewählt werden darf, da sonst der Aufschluß insofern zwecklos sein würde, als das Kalium und auch die Phosphorsäure durch einen zu geringen Alkalizusatz unlöslich gemacht werden.

2. Über einige Versuche in Wasserdampfatmosphäre

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen soll nun geprüft werden, wie der Wasserdampf und die Kohlensäure der Luft, die auch in den Heizgasen des technischen Rhenaniaprozesses vorhanden sind, auf den Glühaufschluß einwirken.

Der Wasserdampf der Luft brachte bisher keine Veränderung der Ergebnisse. Es wurden nur einzelne Versuche durchgeführt, bei denen die Luft mit Wasserdampf bei 80° C gesättigt

war. Das Ergebnis war das gleiche wie bei den analogen Versuchen, bei denen gereinigte Luft zur Anwendung gelangte. Wurden z. B. 1 Mol Tricalciumphosphat und 2 Mole Kaliumnitrat bei 1200° C 3 Stunden lang geglüht (Versuch 20a + b und 27a + b), so entstanden nach Abschreckung der Präparate α -Kalium-Rhenanit und Kalk, bei langsamer Auskühlung β -Kalium-Rhenanit und Kalk (nach DEBYE-SCHERRER-Diagrammen). Die Bildung des Hydroxylapatits stieg von



Abb. 2. α -Kalium-Rhenanit



Abb. 3. β -Kalium-Rhenanit

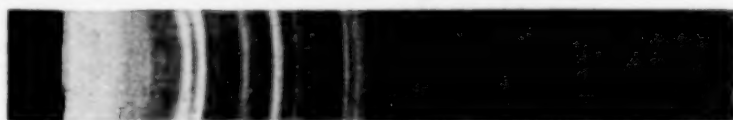


Abb. 4. Kalium-Apatit

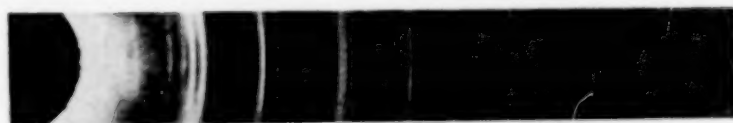


Abb. 5. Calciumkaliumpyrophosphat



Abb. 6. Carbonathaltiger α -Kalium-Rhenanit



Abb. 7. Dicalciumcarbonat-Apatit

Debye-Scherrer-Pulver-Diagramme

4,9 auf 7,2% bei langsamer Abkühlung, stieg also kaum merklich über den der früher schon durchgeführten Versuche in gereinigter Luft.

Diese Zahlen zeigen also, daß innerhalb von 2 Stunden, in denen das Reaktionsgut von 1200 auf 200° C abkühlte, ein Zurückgehen der ammoniumcitratlöslichen Calciumkaliumphosphate in schwerlöslichem Hydroxylapatit eine untergeordnete Rolle spielt. Es zeigt sich also deutlich, daß der beim Glühprozeß entstandene Kalk in nur sehr geringem Maße mit dem anwesenden Wasserdampf und dem Calciumkaliumphosphat zu Hydroxylapatit reagiert, so daß diesem Teil der Begründung des Kieselsäurezusatzes beim Rhenaniaverfahren nur eine geringe Bedeutung zukommt. Im Zusammenhang damit ist auch die weitere Darstellung, daß erst die Kieselsäure das dritte Calciumatom des „Tricalciumphosphates“ wegnehmen muß, um es durch Alkali ersetzen zu können¹⁾, mißverständlich. Die Versuche im Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G. haben gezeigt, daß der alkalische Aufschluß auch ohne Kieselsäure stattfindet, und zwar auch bei Rohphosphaten. Die Gegenwart der Kieselsäure ist aber deshalb nützlich, weil sie die bei langsamer Abkühlung in kohlenensäurehaltiger Ofenatmosphäre mögliche Bildung des schwerlöslichen Natriumcarbonatapatits bzw. des Dicalciumcarbonatapatits (vgl. S. 76, Abs. b) durch Absättigung der nicht an P_2O_5 gebundenen Basen unter Orthosilikatbildung verhindert.

3. Das quaternäre System $CaO-K_2O-P_2O_5-CO_2$

Bei der Untersuchung der Calciumnatriumphosphate kam der Kohlensäure eine große Bedeutung für die Entstehung der Rhenanitstruktur insofern zu, als hier überhaupt erst ein Gehalt an Carbonat notwendige Voraussetzung für die Bildung von Rhenanit war. In den vorhergehenden Abschnitten ist gezeigt worden, daß im Falle des Kaliums die Rhenanitstruktur bereits auch ohne Vorhandensein von Carbonat im ternären System $CaO-K_2O-P_2O_5$ auftritt. Es war nun noch zu untersuchen, inwiefern bei dieser gegenüber dem System mit Natrium veränderten Sachlage im quaternären System $CaO-K_2O-P_2O_5-CO_2$ die Kohlensäure eine Rolle für die Beständigkeit der beiden Kalium-Rhenanitphasen bzw. event. neuer quaternärer Phasen spielt.

¹⁾ H. BRENEK in F. HONCAMP, „Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre“ 2 (1931), 348.

a) Über den isomorphen Einbau von Carbonaten
in das Gitter des α -Kalium-Rhenanits

Es wurden folgende Versuche unter Kohlensäureatmosphäre durchgeführt:

Versuch 1: $2\text{CaHPO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$

Versuch 3: $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{K}_2\text{CO}_3$

Versuch 5: $4\text{CaHPO}_4 + 3\text{K}_2\text{CO}_3$

Versuch 7: $2\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 3\text{K}_2\text{CO}_3$ (Tabelle 12).

Bei Versuch 1 (Tabelle 2) vereinfacht sich die Diskussion der Wirkung der Kohlensäure auf das Calciumkaliumphosphat dadurch, daß gar keine Kohlensäure in den Bodenkörper eingegangen ist. Es entsteht bei ihm ebenso wie in Abwesenheit von Kohlensäure (Versuch 2, Tabelle 2) lediglich in Abhängigkeit von den Abkühlungsbedingungen α - bzw. β -Kalium-Rhenanit mit der Zusammensetzung CaKPO_4 . Wesentlich anders ist das Ergebnis des Versuchs 3 (Tabelle 12) mit Tricalciumphosphat im Ausgangsgemisch.

Tabelle 12

Versuche zur Bildung des carbonathaltigen α -Kalium-Rhenanits

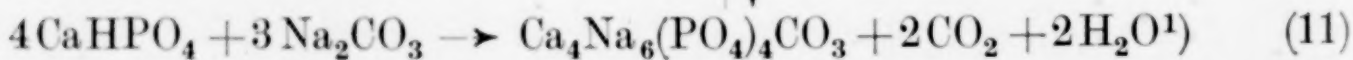
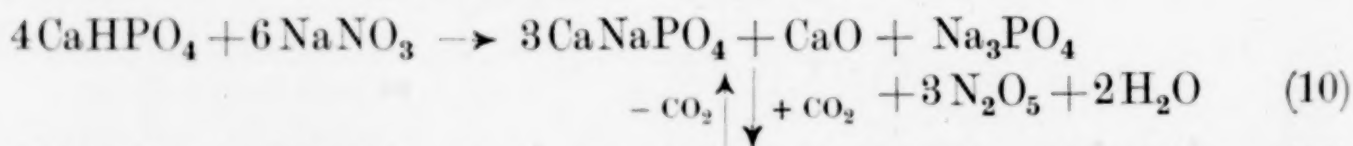
Vers.-Nr.	Mischungsverhältnis der Ausgangssubstanz	Ca:K: PO_4	Röntgen- diagr.-Nr.	Röntgenbefund
1 _{II} a	$2\text{CaHPO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$	1:1:1	4733	β -Kalium-Rhenanit
1 _{II} b	vgl. Vers. 1 _{II} a	1:1:1	4742	α -Kalium-Rhenanit
3 a	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{K}_2\text{CO}_3$	3:2:2	4488	{ carbonathalt. α -Kalium- Rhenanit + Apatit + Spur Calciumcarbonat
3 _{II} a	vgl. Vers. 3 a	3:2:2	4581	{ carbonathalt. α -Kalium- Rhenanit + Apatit
3 _{II} b	vgl. Vers. 3 a	3:2:2	4572	{ carbonathalt. α -Kalium- Rhenanit + Kalk
5 a	$4\text{CaHPO}_4 + 3\text{K}_2\text{CO}_3$	2:3:2	4487	{ carbonathalt. α -Kalium- Rhenanit
7 a	$2\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 3\text{K}_2\text{CO}_3$	3:3:2	4484	{ carbonathalt. α -Kalium- Rhenanit + Kalk
7 _{II} a	vgl. Vers. 7 a	3:3:2	4945	{ carbonathalt. α -Kalium- Rhenanit + Kalk
7 _{II} b	vgl. Vers. 7 a	3:3:2	4842	{ carbonathalt. α -Kalium- Rhenanit + Kalk (größere Menge als bei Versuch 7 a und 7 _{II} a)
7 _{III} a	vgl. Vers. 7 a	3:3:2	4869	{ carbonathalt. α -Kalium- Rhenanit + Kalk
7 _{IV} a	vgl. Vers. 7 a	3:3:2	5309	{ carbonathalt. α -Kalium- Rhenanit + Kalk + Spur Apatit

Versuchsdauer: 3 Stunden; Versuchstemperatur: 1200°C; Gasatmosphäre: gereinigte Kohlensäure.

Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen zeigen im abgeschreckten wie im langsam ausgekühlten Reaktionsprodukt das nur sehr wenig veränderte Diagramm eines α -Rhenanits. Lediglich in seinen Nebenprodukten unterscheidet sich der Versuch 3 deutlich vom entsprechenden Versuch 4 ohne Kohlensäure (Tabelle 2): bei langsamer Auskühlung entstand beim Versuch 3 (mit Kohlensäure) ein bisher nicht bekannter Apatit, bei der Abschreckung dagegen nur Kalk, während beim Versuch 4 unter Ausschluß von Kohlensäure bei der Abschreckung wie bei langsamer Abkühlung nur Kalk entstand. Auf die Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens kommen wir weiter unten zurück (vgl. Kapitel über Dicalciumcarbonatapatit S. 76).

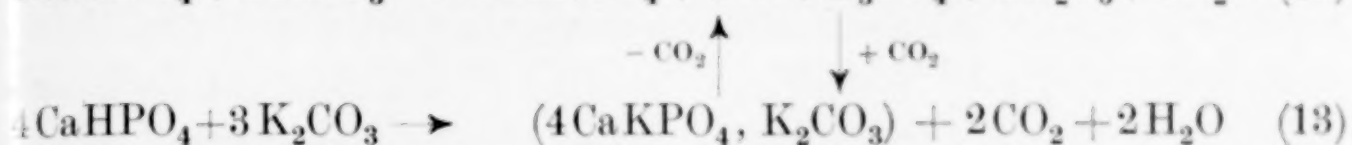
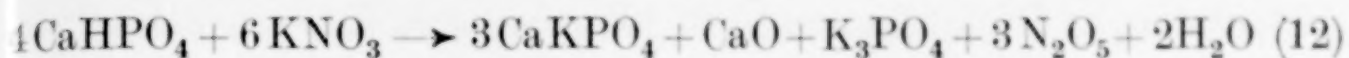
Beim Versuch 5 (mit Dicalciumphosphat ausgeführt) trat kein Kalk auf (vgl. S. 69, Abb. 6). Während nun bei den Versuchen 6 und 8 mit dem Ausgangsmischungsverhältnis $\text{Ca} : \text{K} : \text{PO}_4 = 2 : 3 : 2$ und $3 : 3 : 2$ (Tabelle 2), bei denen die Kohlensäure ausgeschlossen war, sich neben α -Kalium-Rhenanit und Kalk auch noch Trikaliumphosphat (im Versuch 8 z. B. etwa 18%; bestimmt aus der Wasserlöslichkeit des vorher mit methylalkoholischer Ammoniumnitratlösung von Kalk befreiten Produktes) gebildet hatte, ist in den Versuchen 5 und 7 mit den entsprechenden Mol-Verhältnissen durch die Wirkung der Kohlensäure das Trikaliumphosphat neben dem Gitter des α -Kalium-Rhenanits verschwunden. Im Bodenkörper fanden sich große Mengen Kohlensäure. Tabelle 13 zeigt die Aufnahme von Kohlensäure in Mengen von 0,2–0,9 Molen CO_2 , 0,3–0,6 Molen K_2O und 0,28–0,42 Molen CaO auf 2CaKPO_4 .

Dieses Verschwinden von Trikaliumphosphat in das α -Rhenanitgitter unter Aufnahme seiner Komponente wie K_2O usw. erinnert an die Verhältnisse im System $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CO}_2$. Das gemeinsame Verhalten der beiden Systeme CaO -Alkalioxyd- P_2O_5 gegen Kohlensäure läßt sich folgendermaßen formulieren:



Dem zunächst chemisch analogen Befund im System mit K_2O kann man eine ähnliche Formulierung geben, die gleichfalls die Vereinigung von Calciumalkaliphosphat, Kalk und Trikaliphosphat unter Aufnahme von Kohlensäure in einer Phase zum Ausdruck bringt (Gleichung 13):

¹⁾ Vgl. H. H. FRANCK, M. A. BREDIG u. R. FRANK, l. c., Gleichung (8) und (9).



Ein Unterschied zwischen den beiden Alkalisystemen besteht jedoch darin, daß im natriumhaltigen System, beim Übergang von Gleichung (10) zu Gleichung (11), eine Änderung des Calciumnatriumphosphatgitters in das Rhenanitgitter (genauer: Carbonat-Natrium-Rhenanitgitter) beobachtet wurde, während im Falle des Kaliums [Gleichung (12) und (13)], wie ausführlich beschrieben, bereits das kohlensäurefreie Calciumkaliumphosphat CaKPO_4 Rhenanitstruktur besitzt; die Aufnahme von CaO und K_3PO_4 in das Gitter ist hier also nicht mit der Bildung einer neuen Struktur verbunden. Die einzige Änderung, die das Interferenzbild des kohlensäurefreien CaKPO_4 bei der Aufnahme von Kohlensäure, Kalk und Trikaliumphosphat erleidet, ist eine ganz geringe Verschiebung der α -Rhenaitlinien untereinander.

Im gleichen Sinne zu betrachten ist auch die Reaktion von CaKPO_4 mit CO_2 , CaO und K_3PO_4 , die unbeabsichtigt beim Versuch 8 (Tabelle 2) beobachtet wurde, bei dem zunächst in kohlensäurefreier Atmosphäre bei 1200°C aus 2 Molen Tricalciumphosphat und 6 Molen Kaliumnitrat nach Gleichung (7) 3CaKPO_4 , 3CaO und $1\text{K}_3\text{PO}_4$ entstanden waren. Nach dem Tempern dieser Reaktionsprodukte bei 600°C (6 Stunden) in gewöhnlicher, kohlensäurehaltiger Luft hatte sich nicht β -Kalium-Rhenanit gebildet, wie beim analogen Tempern des Reaktionsproduktes von Versuch 6 [Gleichung (6)], in dem beim Tempern bei 600°C keine Kohlensäure aufgenommen worden war, sondern der α -Rhenanit der Hochtemperaturerhitzung war durch geringe Modifizierung seines Röntgendiagrammes erhalten geblieben, während gleichzeitig unter Aufnahme von atmosphärischer Kohlensäure Kalk und Trikaliumphosphat verschwunden waren.

Betrachten wir die zur Herstellung des α -Kalium-Rhenanits angestellten Versuche in Tabelle 13, so ergibt sich folgendes Bild: formuliert man — wie es in Gleichung (13) geschehen ist — die Umsetzung des kaliumhaltigen Systems analog dem des natriumhaltigen Systems, also unter Annahme eines dem Carbonat-Natrium-Rhenanit entsprechenden Körpers, so müßte dieser folgende Zusammensetzung in Molen haben: $\text{CaO} = 2,00$, $\text{K}_2\text{O} = 1,50$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,00$ und $\text{CO}_2 = 0,50$. Es ist ersichtlich, daß die analytischen Zahlen diesen Molverhältnissen nur annähernd entsprechen. Nach der präparativen Darstellungsweise ist ein vollständiger Umsatz der festen Reaktionsteilnehmer allerdings auch nicht zu erwarten. Die Abweichungen sind jedoch gleichgerichtet, indem stets ein Überschuß an CaO und ein Unterschluß an

K_2O vorliegt. Ergänzt man die Fehlbeträge des K_2O aus dem Überschuß von CaO , so läßt sich eine überraschend gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten feststellen. Es ist also im carbonathaltigen α -Kalium-Rhenanit das Kalium zum Teil durch Calcium ersetzbar, in gleicher Weise, wie dies beim Carbonat-Natrium-Rhenanit für Natrium und Calcium beobachtet worden ist¹⁾.

Zu beachten ist ferner, daß diese Versuche zu Überschüssen an CaO und K_2O zusammen über die theoretische Summe von 3,5 recht genau entsprechende Überschüsse an Kohlensäure über die theoretische Molzahl von 0,5 aufweisen, mit Ausnahme des abgeschreckten Versuchs 7_{IV} b, bei dem der Einbau von freiem Kalk anzunehmen ist.

Tabelle 13
Analysen des carbonathaltigen α -Kalium-Rhenanits

Vers.-Nr.	Röntgen-diagr.-Nr.	Mole CaO	Mole K_2O	Mole P_2O_5	Mole CO_2
5a	4474	2,28	1,30	1,00	0,58
7a	4480	2,38	1,34	1,00	0,72 ²⁾
7 _{III} a	4956	2,35	1,58	1,00	0,94
7 _{IV} a	—	2,42	1,28	1,00	0,62
7 _{IV} b	—	2,32	1,16	1,00	0,24

Auslaugung in konzentrierter wäßriger Ammoniumnitratlösung: Versuch 5a und 7a.

Auslaugung in konzentrierter methylalkoholischer Ammoniumnitratlösung und anschließendes Auslaugen in reinem Wasser: Versuch 7_{III} a, 7_{IV} a und 7_{IV} b.

Hinsichtlich des chemisch-analytischen Ergebnisses ist die Übereinstimmung des carbonathaltigen α -Kalium-Rhenanits mit dem Carbonat-Natrium-Rhenanit vollständig. Zum Vergleich im einzelnen sei auf die Tabellen 14 und 15 verwiesen, die nachgearbeitete Versuche über die Bildung von Carbonat-Natrium-Rhenanit enthalten und den Tabellen 12 und 13 entsprechen.

Die Deutung der Ergebnisse im kaliumhaltigen System im Sinne einer vollständigen Analogie mit den Verhältnissen des natriumhaltigen Systems ist aber nicht ganz befriedigend, ungeachtet der Tatsache, daß die chemischen Befunde, also insbesondere das Verhalten gegenüber den verschiedenen angewandten Auslaugungsmitteln und die Analysen der so erhaltenen Präparate, gut übereinstimmen. Es fehlt auffallenderweise das kristallographische Kriterium, das beim

¹⁾ H. H. FRANCK, M. A. BREDIG u. R. FRANK, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1936), 1.

²⁾ Durch Auslaugen des Analysenproduktes mit Ammoniumcitratlösung wurden 1,7% Calciumcarbonat ermittelt.

Tabelle 14
Versuche zur Bildung des Carbonat-Natrium-Rhenanits

Vers.-Nr.	Mischungsverhältnis der Ausgangssubstanz	Ca:Na:PO ₄	Röntgen-diagr. Nr.	Röntgenbefund
57 a	4CaHPO ₄ + 3Na ₂ CO ₃	2:3:2	5206	{ Carbonat-Natrium-Rhenanit + wenig Kalk
57 b	vgl. Vers. 57 a	2:3:2	5202	{ Carbonat-Natrium-Rhenanit + wenig Kalk
58 a	2Ca ₃ P ₂ O ₈ + 3Na ₂ CO ₃	3:3:2	5215	{ Carbonat-Natrium-Rhenanit + Kalk + Apatit
58 b	vgl. Vers. 58 a	3:3:2	5214	{ Carbonat-Natrium-Rhenanit + Kalk

Versuchsdauer: 3 Stunden; Versuchstemperatur: 1200°C;

Gasatmosphäre: gereinigte Kohlensäure.

Tabelle 15
Analysen des Carbonat-Natrium-Rhenanits

Vers.-Nr.	Röntgen-diagr. Nr.	Mole CaO	Mole Na ₂ O	Mole P ₂ O ₅	Mole CO ₂	Apatitgeh. in %
57 a	5303	2,23	1,57	1,00	0,566	1,0
57 _{II} a	—	2,30	1,30	1,00	0,59	—
57 b	—	2,14	1,37	1,00	0,35	1,0
58 a	5304	2,76	1,625	1,00	1,078	23,3 ¹⁾
58 b	5305	2,23	1,29	1,00	0,46	—

natriumhaltigen System hinzutrat, d. h. der Wechsel der Kristallstruktur. Durch diesen Wechsel wurde die Annahme einer neuen Verbindung nahegelegt, insbesondere wenn mit geringen Carbonatmengen in den DEBYE-SCHERRER-Diagrammen Gemische (nicht Mischkristalle!) von Calcium-Natrium-Phosphat mit der carbonathaltigen neuentstehenden Verbindung beobachtet werden konnten. Im System CaO-Na₂O-P₂O₅-CO₂ war auf Grund dieser Tatsachen auf eine quaternäre Verbindung geschlossen worden, der nach den Analysen die ungefähre Zusammensetzung Ca₄Na₆(PO₄)₄CO₃ zugeschrieben wurde. Beim kaliumhaltigen System ließe sich eine entsprechende Deutung nicht in gleicher Weise begründen. Die Gleichheit der DEBYE-SCHERRER-Diagramme und demnach die der Kristallstrukturen von CaKPO₄ einerseits und carbonathaltigem α -Kalium-Rhenanit andererseits führen vielmehr zu der Auffassung, in dem kohlensäurehaltigen Kaliumpräparat mit α -Kalium-Rhenanitgitter Mischkristalle von K₂CO₃ in CaKPO₄ variabler Zusammensetzung anzunehmen. Bei einer solchen Betrachtung sind in gleicher Weise die Fehlbeträge von K₂O wie die Überschüsse von CaO gegenüber

¹⁾ Natrium-Carbonat-Apatit.

einer dem Carbonat-Natrium-Rhenanit analog gebildeten Formel ohne weiteres auch als unstöchiometrische Einbauten von K_2CO_3 oder $CaCO_3$ in das Rhenanitgitter des $CaKPO_4$ verständlich (vgl. Abb. 6).

b) Dicalciumcarbonat-Apatit

Bei der Darstellung des carbonathaltigen α -Kalium-Rhenanits trat bei einem Versuch (3a, Tabelle 12) bei langsamer Abkühlung — analog dem Natriumcarbonat-Apatit (vgl. Versuch 58a, Tabelle 15) im System $CaO-Na_2O-P_2O_5-CO_2$ — ein Apatit auf, der dem DEBYE-SCHERRER-Diagramm nach aber zunächst nicht als kohlen säurehaltiger Apatit angesehen werden konnte, da er im Diagramm nicht die Merkmale zeigte, die bisher den kohlen säurehaltigen Apatiten zugeschrieben worden waren¹⁾. Da der Ansatz des Versuchs 3 der einzige war, bei dem der Apatit in größerer Menge (bis 52,3%, Versuch 3_{II}a) bei langsamer Abkühlung entstand, wurde dieser Versuch mehrmals wiederholt (3_Ia—3_{IV}a), um eine ausreichende Zahl von Analysen und auch hauptsächlich Kohlen säurebestimmungen zur Verfügung zu haben. Da man im analogen Falle des Natriums den Natriumcarbonat-Apatit erhalten hatte²⁾, wurde hier zunächst ein Kaliumcarbonat-Apatit erwartet.

Es wurden sowohl mit Ammoniumcitrat- als auch mit Zitronensäurelösung ausgelaugte Apatitrückstände bestimmt (Tabelle 16). Was an den Analysenergebnissen am meisten erstaunte, war das Fehlen des Kaliums und der hohe Kohlen säuregehalt. Wir haben es also hier mit einem Carbonatapatit zu tun, der 1 Mol Calciumcarbonat mehr enthält als der gewöhnlich ebenso benannte Carbonatapatit $Ca_9(PO_4)_6CaCO_3$. Zum Unterschied zu dem einfachen Carbonatapatit, dessen Existenz gelegentlich in Zweifel gezogen worden ist²⁾, soll der hier gefundene Apatit als Dicalciumcarbonat-Apatit bezeichnet werden.

Tabelle 16
Analysen des Dicalciumcarbonat-Apatits

Vers.- Nr.	Röntgen- diagr. Nr.	% CaO	% P_2O_5	% CO_2	Mole CaO	Mole P_2O_5	Mole CO_2
3 _{III} a	5358	54,85	37,75	7,8	11,08	3,00	2,05
3 _{III} a	5365	53,9	36,6	8,3	11,22	3,00	2,20
3 _{IV} a	5380	53,4	36,75	7,96	11,08	3,00	2,10

5358 und 5380 wurden in Ammoniumcitratlösung, 5365 in 2%iger Zitronensäurelösung ausgelaugt.

¹⁾ M. A. BREDIG, H. H. FRANCK u. H. FÜLDNER II, l. c., S. 963 ff.

²⁾ H. H. FRANCK, M. A. BREDIG u. R. FRANK, l. c., S. 11 ff.

Bereits beim Natriumcarbonat-Apatit war gezeigt worden¹⁾, daß $2\text{CO}_3''$ auf $6\text{PO}_4'''$ im Apatit Platz finden können. Dort hatte die Unterbringung der miteingebauten 2Na -Ionen der Vorstellung keine Schwierigkeiten bereitet: Sie konnten auf den hexagonalen c -Achsen abwechselnd mit den C-Atomen der CO_3'' -Gruppen liegend gedacht werden. Wie im Falle des Dicalciumcarbonat-Apatits $[\text{Ca}_{11}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{CO}_3)_2]$ die Unterbringung des einen Ca-Ions erfolgen soll, entzieht sich vorläufig noch der Erklärung.

Trotzdem der Dicalciumcarbonat-Apatit ungefähr 8% Kohlensäure enthält, war diese im DEBYE-SCHERRER-Diagramm, wie bereits erwähnt, an der bisher bekannten besonderen Gruppierung der Apatitlinien nicht wahrzunehmen. Bisher waren von uns auch die natürlichen Phosphorite hinsichtlich ihres Kohlensäuregehaltes nach eben dieser Gruppierung beurteilt worden¹⁾. Die Annahme über die Abhängigkeit der Interferenzlinienverschiebung von dem Einbau von Kohlensäure in das Apatitgitter bedarf aber offenbar einer Ergänzung: Es scheint, daß diese Linienverschiebung auch vom Natriumgehalt abhängt und daher nur dann auftritt, wenn mit den CO_3'' -Ionen auch Na-Ionen in das Apatitgitter eingebaut sind²⁾.

Einen weiteren Hinweis im Sinne dieser Vorstellung scheinen uns die Analysenzahlen von HENDRICKS, HILL, JACOB und JEFFERSON zu geben³⁾, denen wir eine gewisse Parallele des Kohlensäuregehaltes zum Natriumoxydgehalt entnehmen können, bei Phosphaten, die von uns früher auf Grund der Liniengruppierung für Carbonatmischapatite erklärt worden sind, mit Ausnahme des Ocean-, Island- und Curacao Island-Phosphates, die beide auch in dem früheren Sinne nicht als Carbonatapatite aufgefaßt worden waren.

Zusammenfassung

1. Im ternären System $\text{CaO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ wurden im untersuchten Temperaturbereich von $600-1200^\circ\text{C}$ folgende Verbindungen gefunden:

a) Ein Körper der Formel CaKPO_4 , der in 2 Modifikationen auftritt. Die Umwandlungstemperatur liegt bei 705°C . Oberhalb dieser Temperatur wird er auf Grund seiner Strukturähnlichkeit mit dem Carbonat-Natrium-Rhenanit als α -Kalium-Rhenanit bezeichnet, unterhalb 705°C als β -Kalium-Rhenanit.

¹⁾ M. A. BREDIG, H. H. FRANCK u. H. FÜLDNER II, l. c., S. 964.

²⁾ Auf den Natriumgehalt des synthetisch aus Lösungen hergestellten Carbonatapatits (vgl. Anm. 1), S. 966) wurde damals schon hingewiesen.

³⁾ S. B. HENDRICKS, W. L. HILL, K. D. JACOB u. M. E. JEFFERSON, Ind. Eng. Chem. **23** (1931), 1413.

b) Ein Kaliumapatit von der Formel $\text{Ca}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$. Es konnte hier ein Fall von Apatitbildung festgestellt werden, zu dessen Aufrechterhaltung die 2 X-Atome der allgemeinen Apatitformel $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ nicht notwendig sind.

c) Ein Calciumkalium-Pyrophosphat der Zusammensetzung $\text{CaK}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_7$.

Es werden auch die Lagen der 2- und 3-Phasengebiete und damit die Stabilitätsbeziehungen der einzelnen Verbindungen ungefähr festgelegt.

3. Der α -Kalium-Rhenanit kann auch Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat unter Beibehaltung seiner Struktur in sein Gitter einlagern und geht dann beim Tempern bei 600°C oder bei langsamer Abkühlung nicht mehr in β -Kalium-Rhenanit über, sondern behält seine α -Struktur bei.

4. Bei der Herstellung dieses carbonathaltigen α -Kalium-Rhenanits wurde der Dicalciumcarbonat-Apatit von der Formel $\text{Ca}_{11}(\text{PO}_4)_6\cdot(\text{CO}_3)_2$ erhalten. Seine Bildungsbedingungen und seine Reindarstellung wurden ermittelt.

Berlin, Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1937.

Zur Konstitution der grünen Peroxo-Kobaltamine¹⁾

Von KARL GLEU und KARL REHM

I. Historisches

Bei der Autoxydation ammoniakalischer Kobalt(2)-Salzlösungen entstehen primär braunschwarze Peroxo-Kobaltamine, die sich von dem Ion $\left[(\text{NH}_3)_5\overset{\text{III}}{\text{Co}}(\text{O}_2)\overset{\text{III}}{\text{Co}}(\text{NH}_3)_5\right]^{4+}$ ableiten. Diese Salzreihe wurde zuerst von FREMY²⁾ erhalten und richtig analysiert. Die beiden Kobaltatome des Komplexions müssen als dreiwertig betrachtet werden, wenn man den Peroxokomplex als Derivat des Wasserstoffsuperoxyds auffaßt, oder anders ausgedrückt, wenn man voraussetzt, daß die Peroxobrücke durch Hauptvalenz an die Kobaltatome gebunden ist.

Aus den braunschwarzen Peroxo-Kobaltaminen entsteht bei der trockenen Zersetzung oder durch Einwirkung von Säuren eine neue Salzreihe, die sich durch eine intensiv grüne Farbe auszeichnet. Besonders gut kristallisiert das saure Sulfat dieser grünen Peroxo-Kobaltamine, das erstmalig von MAQUENNE³⁾ erhalten wurde. Später untersuchte VORTMANN⁴⁾ dieses Salz genauer und stellte weitere Salze der Reihe dar. Auf Grund seiner Analysen kam auch VORTMANN zu der schon von MAQUENNE geäußerten Ansicht, daß diese grünen Peroxo-Kobaltamine im wesentlichen als saure Salze der braunschwarzen FREMY'schen „Oxykobaltiake“ aufzufassen sind. Im Sinne unserer heutigen Formulierungen kann man das Ergebnis der Untersuchungen von MAQUENNE und VORTMANN so beschreiben, daß man die grünen Peroxo-Kobaltamine von dem Ion $\left[(\text{NH}_3)_5\overset{\text{III}}{\text{Co}}(\text{OOH})\overset{\text{III}}{\text{Co}}(\text{NH}_3)_5\right]^{5+}$ ableitet. Die grüne Reihe unterscheidet sich danach von der braunschwarzen Reihe durch die „Hydroperoxo“-Brücke an Stelle der reinen Peroxogruppe. Die Wertigkeit der Kobaltatome ist im Sinne dieser Formulierung für beide Reihen gleich.

¹⁾ K. GLEU, Vortrag anläßlich der Tagung des Vereins deutscher Chemiker, Königsberg. Juli 1935. Z. angew. Chem. **48** (1935), 470.

²⁾ E. FREMY, Liebigs Ann. Chem. **83** (1852), 240.

³⁾ L. MAQUENNE, Compt. rend. **96** (1883), 344.

⁴⁾ G. VORTMANN, Mh. Chem. **6** (1885), 404.

Im Laufe seiner grundlegenden Untersuchungen über die Kobalt(3)-ammine befaßte sich auch WERNER¹⁾ mit diesen grünen Peroxo-Kobaltamminen, die er als Salze des Ions $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ ansah. WERNER formulierte also die grüne Salzreihe mit einem H-Atom weniger als MAQUENNE und VORTMANN; merkwürdigerweise, ohne daß ihm dieser wesentliche Unterschied auffiel. Diese WERNER'sche Formulierung bedeutet, daß die grüne Reihe durch Oxydation aus der braunschwarzen Reihe hervorgeht. Betrachtet man die Peroxo-Verbindungen als Derivate des Wasserstoffsuperoxyds, so führt die WERNER'sche Formel zu der Folgerung, daß in der grünen Reihe ein vierwertiges Kobaltatom mit einem dreiwertigen Kobaltatom verknüpft ist, während die braune Reihe nur dreiwertiges Kobalt enthält.

Sehr viel später in seiner großen Annalenarbeit über mehrkernige Komplexe aus dem Jahre 1910²⁾ hat sich WERNER dann noch einmal mit der Klasse der grünen Peroxo-Kobaltammine befaßt und nun auch eine gesonderte Bestimmung der Oxydationsstufe vorgenommen durch Feststellung des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes des bei der Zersetzung durch konzentrierte Schwefelsäure entwickelten Gases. Dieses Verfahren ist nicht besonders genau, immerhin lieferte es das jetzt zum erstenmal experimentell begründete Ergebnis, daß in den grünen Peroxo-Kobaltamminen die Hälfte der Kobaltatome vierwertig ist. Die Untersuchungen WERNER's aus dem Jahre 1910 erstreckten sich aber nicht auf den Grundkörper $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, sondern nur auf strukturell ähnlich gebaute Substanzen.

Insgesamt hinterlassen die bisherigen Arbeiten über die grünen Peroxo-Kobaltammine den Eindruck, daß dieses interessante Konstitutionsproblem noch nicht als restlos geklärt anzusehen ist. Vor allem erscheint eine Neubearbeitung zur Sicherstellung der merkwürdigen Vierwertigkeit des Kobalts erforderlich, die nach dem jetzigen Wissen einzig in dieser Körperklasse auftritt. Diese Frage für den Grundkörper $[(\text{NH}_3)_5\overset{\text{III}}{\text{Co}}(\text{O}_2)\overset{\text{IV}}{\text{Co}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ nach verschiedenen Methoden zu klären, ist der Gegenstand dieser Abhandlung.

II. Problemstellung

Die Sicherstellung der Oxydationsstufe des Kobalts in den grünen Salzen des Ions $[(\text{NH}_3)_5\overset{\text{III}}{\text{Co}}(\text{O}_2)\overset{\text{IV}}{\text{Co}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ ist um so notwendiger, als bisher nur die alten Analysen von VORTMANN vorliegen, die

¹⁾ A. WERNER u. A. MYLIUS, Z. anorg. allg. Chem. **16** (1898), 245.

²⁾ A. WERNER, Ann. Chem. **375** (1910), 9, 15, 61.

diesen Autor zu der Formulierung mit einem zusätzlichen H-Atom geführt haben. VORTMANN hat schon klar erkannt, daß eine Elementaranalyse allein nicht ausreicht zur Festlegung der Zahl der H-Atome und damit der Wertigkeit des Kobalts, sondern daß eine zusätzliche Bestimmung der Oxydationsstufe erforderlich ist. Die Durchführung dieser Aufgabe erfolgt im Prinzip so, daß die Zahl der Oxydationsäquivalente ermittelt wird, mit der sich die grünen Peroxo-Kobaltamine bei der Reduktion zu einer definierten Endstufe (in diesem Falle Co^{II}) betätigen. Nach VORTMANN's Formel ergeben sich in diesem Sinne 4, nach WERNER dagegen 5 Oxydationsäquivalente bezogen auf 2 Co.

VORTMANN führte die Reduktion mit Kaliumjodid durch, und bestimmte das ausgeschiedene Jod und den gasförmig entwickelten Sauerstoff. Als Ergebnis erhielt er 4,28 Oxydationsäquivalente¹⁾. Da dieser Wert näher an 4 als an 5 liegt, glaubte VORTMANN den Nachweis erbracht zu haben, daß das Kobalt in den braunschwarzen und grünen Peroxoamminen dieselbe Oxydationsstufe besitzt.

An sich ist im Prinzip die Bestimmung der Zahl der H-Atome in den grünen Peroxo-Kobaltamminen und damit die Festlegung der Oxydationsstufe des Kobalts auch direkt möglich durch Verbrennung zu Wasser. Das für diesen Zweck verhältnismäßig am besten geeignete Salz ist das gut und wasserfrei kristallisierende Nitrat der Reihe $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_2](\text{NO}_3)_5$, das nach dieser WERNER'schen Formel 30 H-Atome enthält gegenüber 31 H-Atomen nach VORTMANN. Bei dem hohen Molekulargewicht des Salzes von 630,23 ergibt sich aber nur ein geringer Unterschied im Prozentgehalt an Wasserstoff für die beiden Formeln. Mit den heutigen Atomgewichten berechnet sich:

$$\begin{aligned} &4,80\% \text{ H für 30 H nach WERNER,} \\ &\text{und } 4,95\% \text{ H für 31 H nach VORTMANN.} \end{aligned}$$

WERNER hat die Elementaranalyse des Nitrats durchgeführt und 4,88% H gefunden²⁾. Das Ergebnis liegt gerade in der Mitte und stimmt gleich gut für beide Formulierungen. Man erkennt, daß diese H-Bestimmung auf jeden Fall nicht beweisend ist für die Formel, die WERNER angibt. Nimmt man VORTMANN's Oxydationsstufenbestimmung hinzu, die entschieden die Formel mit 31 H-Atomen stützt, so erscheint rein experimentell gesehen die Formulierung der

¹⁾ Eigene Umrechnung nach VORTMANN's analytischen Daten: Mh. Chem. 6 (1885), 430.

²⁾ A. WERNER u. A. MYLIUS, Z. anorg. allg. Chem. 16 (1898), 254.

grünen Dekammino- μ -Peroxo-Dikobaltammine mit nur dreiwertigem Kobalt besser fundiert als die Auffassung mit hälftig drei- und vierwertigem Kobalt.

Die Klarstellung dieser Verhältnisse muß selbstverständlich zunächst einmal auf rein chemisch analytischem Wege erfolgen. Dabei ist die Differenz von 0,15 im Prozentgehalt an Wasserstoff für das Nitrat der Reihe so klein, daß auch mit den heutigen Mitteln eine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden in Diskussion stehenden Möglichkeiten auf Schwierigkeiten stößt. Deshalb bleibt in analytischer Beziehung nur die Bestimmung der Oxydationsstufe in den grünen Salzen übrig. Eine geeignete Reaktion für diesen Zweck haben wir aufgefunden in der Reduktion der grünen Peroxo-Kobaltammine in saurer Lösung durch arsenige Säure bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator.

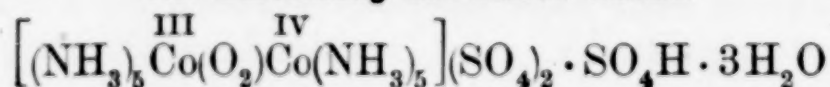
Der nach diesem Verfahren analytisch festgestellte Sachverhalt läßt sich nun auf einem völlig unabhängigen Wege nachprüfen. Man kann nämlich das magnetische Verhalten der Substanzen heranziehen, um eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln herbeizuführen. Das Kobalt ist in den Peroxoamminen sechszählig und muß demgemäß in der dreiwertigen Stufe diamagnetische Komplexe liefern in Analogie zu der großen Zahl ausnahmslos diamagnetischer Kobalt(3)-Ammine. Ein vierwertiges Co-Atom besitzt 1 Elektron weniger, demnach bleibt der Spin eines Elektrons unkompensiert, so daß ein temperaturunabhängiges Molmoment von $\mu = \sqrt{3}$ resultiert. Theoretisch ist also für die VORTMANN'sche Formel Diamagnetismus zu erwarten, für die Formulierung nach WERNER dagegen Paramagnetismus, bedingt durch ein Molmoment von der Größe $\mu = \sqrt{3}$.

Damit sind zwei Wege vorgezeichnet, die zur experimentellen Sicherstellung der Vierwertigkeit des Kobalts in den grünen Peroxo-Kobaltamminen beschritten werden können:

1. Die rein analytische Bestimmung der Oxydationsstufe,
2. die Untersuchung des magnetischen Verhaltens.

Stimmen die nach den beiden völlig unabhängigen Methoden erhaltenen Ergebnisse überein, so ist das Problem als mit großer Sicherheit gelöst zu betrachten.

III. Darstellung des sauren Sulfats



Die grünen Dekammino- μ -Peroxo-Dikobaltsalze müssen als bisher praktisch unzugängliche Substanzen bezeichnet werden, da nach den

Angaben der Literatur höchstens minimale Mengen in kristallisierter Form zu gewinnen sind. Aus diesen Schwierigkeiten erklärt sich auch die geringe Beachtung, die das erörterte Valenzproblem bisher erfahren hat. Als Voraussetzung für eine erfolgreiche Neubearbeitung mußte deshalb zunächst eine sichere und ergiebige Darstellungsmethode aufgefunden werden.

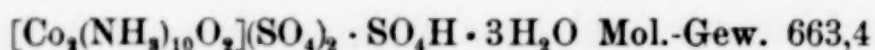
Nimmt man die höhere Oxydationsstufe der grünen Peroxo-Kobaltamine gegenüber der braunschwarzen Reihe schon als gegeben an, so erscheint der Versuch naheliegend und aussichtsreich, durch direkte Oxydation die braunschwarzen Peroxoamine in die grünen Salze überzuführen. Die tatsächlichen Verhältnisse rechtfertigen diese Vermutung vollkommen. Das geeignete Oxydationsmittel für diesen Zweck ist Ammoniumpersulfat, das in ammoniakalischer Lösung diese Oxydation augenblicklich bewirkt. Die als Ausgangsmaterial dienenden braunschwarzen Peroxoamine erhält man am schnellsten, wenn man ammoniakalische Kobalt(2)-sulfat-Lösungen mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Aus diesen Lösungen scheidet sich nach Zusatz von Ammoniumpersulfat die grüne Salzreihe sofort kristallin ab. Durch einmalige Kristallisation des grünen Niederschlags aus verdünnter Schwefelsäure erhält man schließlich das saure Sulfat der Reihe sofort rein und in guter Ausbeute.

Als genaue Darstellungsvorschrift empfehlen wir folgendes Verfahren:

$\frac{1}{2}$ Liter 1 m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,	$\frac{1}{2}$ Liter 1 m- CoSO_4 ,
1 Liter konzentriertes NH_3 ,	$\frac{1}{2}$ Liter 1 m- H_2O_2 ,
1 Liter H_2O ,	$\frac{1}{2}$ Liter 1 m- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

werden in der angegebenen Reihenfolge in Zeitabständen von etwa 10 Sekunden vermischt, wobei man nach jedem Zusatz gut durchrührt. Am Schluß bleibt das Gemisch 10—15 Minuten ruhig stehen. Nach Abhebern des größten Teiles der überstehenden Flüssigkeit wird der feinkristalline grüne Niederschlag abgenutscht, zunächst mit verdünntem Ammoniak und dann mit Alkohol gewaschen und trocken gesaugt. Das Rohprodukt (50—70 g) wird in der 25fachen Menge 2 n- H_2SO_4 durch Erhitzen auf 80—85° möglichst schnell gelöst, darauf die Lösung sofort filtriert und einen Tag zur Kristallisation ruhig stehen gelassen. Man erhält so 30—50 g Reinprodukt in Form von prachtvollen großen grünschwarzen glänzenden Prismen.

Die Zusammensetzung des Salzes wurde durch Analyse kontrolliert.



	Gefunden	Berechnet
Co	17,82	17,74
SO ₄	43,13	43,38
NH ₃	25,54	25,64

Dieses Salz ist schon von VORTMANN¹⁾ richtig analysiert worden (von dem einen H-Atom abgesehen, vgl. Einleitung), aber in der von ihm angegebenen Formel liegt hinsichtlich des Kristallwassergehaltes ein Druckfehler vor. Es muß dort 6H₂O statt 3H₂O heißen, wie seine eigenen Analysen ergeben (VORTMANN schreibt die doppelte Molekularformel). MAQUENNE hatte dieses Salz mit 1 Kristall-H₂O auf 2 Co formuliert.

IV. Bestimmung der Oxydationsstufe

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe der grünen Dekammino- μ -Peroxo-Dikobaltamine verwendet man vorteilhaft das nach den Angaben des vorigen Abschnittes leicht rein zu erhaltende und gut kristallisierende saure Sulfat $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_2](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{SO}_4\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz ist in kalter verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich, dagegen genügend löslich bei 50—60°. Die Reduktion wird mit einem Überschuß von $n/_{10}$ -As₂O₃ in diesem Temperaturbereich durchgeführt bei Gegenwart einer Spur von Osmiumtetroxyd als Katalysator. Unter diesen Bedingungen verschwindet die grüne Farbe schnell; während der Reaktion entwickelt sich gasförmiger Sauerstoff, und die Lösung nimmt am Schluß die hellrote Farbe von Kobalt(2)-sulfat an. Ohne Zusatz von Osmiumtetroxyd verläuft die Reaktion nur äußerst langsam; das Osmiumtetroxyd wirkt in diesem Falle ähnlich katalytisch beschleunigend wie bei der in der Maßanalyse ausgenutzten Oxydation der arsenigen Säure durch Permanganat, Ceric-sulfat oder Chlorat in schwefelsaurer Lösung²⁾.

Die Oxydationsstufe des grünen Salzes wird mit einer Substanzprobe folgendermaßen bestimmt: man bringt eine abgewogene Menge des grünen sauren Sulfats mit verdünnter Schwefelsäure in einen kleinen Kolben und löst das Salz durch gelindes Erwärmen. Der Kolben wird mit einem Azotometer verbunden, das starke Kalilauge als Sperrflüssigkeit enthält, und dann verdrängt man die Luft im Kolben durch Einleiten von reinem Kohlendioxyd. Darauf läßt man eine gemessene Menge $n/_{10}$ -As₂O₃ im Überschuß in die grüne

¹⁾ G. VORTMANN, Mh. Chem. 6 (1885), 438.

²⁾ K. GLEU, Z. analyt. Chem. 95 (1933), 305, 385.

Lösung einlaufen, setzt einige Tropfen $\text{m}/_{100}\text{-OsO}_4$ hinzu und treibt den entwickelten gasförmigen Sauerstoff durch Kohlendioxyd quantitativ in das Azotometer über. Die reduzierte Lösung wird im Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. In einem Teil der Lösung titriert man den Überschuß an As_2O_3 zurück mit Cerisulfat unter Anwendung von Ferroin als Indikator¹⁾. Der andere Teil der Lösung wird zur Bestimmung des entstandenen Kobalt(2)-Salzes mit Natriumacetat und 8-Oxychinolin versetzt, das gefällte Kobalt(2)-8-Oxychinolat abfiltriert und bromometrisch titriert. Kobalt(3)-Ammine werden, wie besondere Kontrollversuche zeigten, durch 8-Oxychinolin in essigsaurer Lösung nicht gefällt.

Das Ergebnis für einen derartigen Versuch ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

1. Einwaage: 1,3268 g $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_2](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{SO}_4\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 2,00$ Millimol,
2. gasförmig entwickelter Sauerstoff: 44,5 cm³ N. T. P. = 1,985 Millimol O₂ = 7,94 Milliäquivalente,
3. Verbrauch an As^{III} (bezogen auf die Gesamtlösung): 21,2 cm³ $\text{n}/_{10}\text{-As}_2\text{O}_3$ = 2,12 Milliäquivalente,
4. entstandenes Co^{II} (bezogen auf die Gesamtlösung): Verbrauch an KBrO₃ zur Titration des Co(2) - 8 - Oxychinolat - Niederschlags: 318 cm³ $\text{n}/_{10}\text{-KBrO}_3$ = 3,98 Milliatom Co^{II}. Gegenüber Co eingewogen: 4,00 Milliatom Gesamt-Co. Deshalb nach Reduktion mit As^{III} an Co^{III} vorhanden: 0,02 Milliatom Co^{III}.

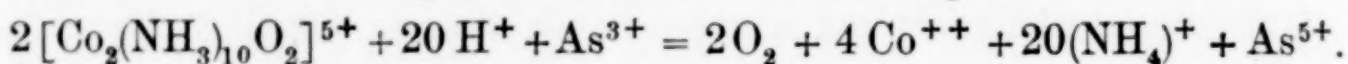
Daraus ergibt sich folgende Bilanz, bezogen auf 1 Mol saures Sulfat:

Gasförmig: 0,99 Mol O ₂	= 3,97 Oxydationsäquivalente,
As ^{III} -Verbrauch		= 1,06 Oxydationsäquivalente,
Vorhandenes Co ^{III} nach Reduktion		= 0,01 Oxydationsäquivalente.
Summe		5,04

Die Oxydationsstufe der grünen Dekammino- μ -Peroxo-Dikobalt-salze liegt also, bezogen auf 2 Co, um 5 Oxydationsäquivalente über dem zweiwertigen Kobalt. Das heißt anders ausgedrückt: das eine Kobaltatom in diesen Salzen ist dreiwertig, das zweite dagegen vierwertig, wobei in dieser Formulierung vorausgesetzt ist, daß diese Peroxoverbindungen als Derivate des Wasserstoffsuperoxyds aufzufassen sind. Damit ist eindeutig gezeigt, daß die von WERNER ohne analytische Berechtigung gegebene Formel richtig ist, und daß VORTMANN bei der Durchführung seiner im Prinzip richtigen analytischen Gesamtmethodik fehlerhaft gearbeitet hat.

¹⁾ K. GLEU, Z. analyt. Chem. **95** (1933), 305.

Aus den obigen analytischen Daten geht weiter hervor, daß bei der Reduktion mit arseniger Säure die Peroxogruppe so gut wie quantitativ als gasförmiger Sauerstoff abgespalten wird. 4 von den 5 Oxydationsäquivalenten erscheinen also in Form von O_2 , und nur 1 Oxydationsäquivalent wird durch die arsenige Säure verbraucht. Dabei geht innerhalb der analytischen Fehlergrenzen das gesamte Kobalt des grünen Peroxokomplexes quantitativ in Co^{II} über. Die Gesamtreaktion erfolgt also nach der Gleichung:



V. Magnetische Messungen

Das magnetische Verhalten kann häufig, insbesondere bei Komplexverbindungen der Zwischenschalelemente, herangezogen werden, um die rein chemische Beweisführung zu ergänzen bzw. um die Konstitutionsauffassung zu vertiefen. So wurde die durch eine Reihe rein chemischer Gesichtspunkte gewonnene Erkenntnis der Fünfwertigkeit des Chroms in den roten Perchromaten¹⁾ bestätigt durch magnetische Messungen²⁾, und ähnlich hat sich in jüngster Zeit der Magnetismus mit Vorteil verwenden lassen zur Charakterisierung der Ammine des zwei- und dreiwertigen Rutheniums³⁾.

Das Konstitutionsproblem der grünen Peroxo-Kobaltammine läßt sich in gleicher Weise angreifen, denn magnetochemisch gesehen besteht eine völlige Analogie zwischen den Ruthen-Ammine mit verschiedenwertigem Zentralatom einerseits und den braunen und grünen Peroxo-Kobaltamminen andererseits. In beiden Fällen handelt es sich um Durchdringungskomplexe mit der Koordinationszahl 6, die nach der Theorie in der tieferen Oxydationsstufe diamagnetisch sind, während die Komplexe der höheren Oxydationsstufe theoretisch ein temperaturunabhängiges magnetisches Molmoment $\mu = \sqrt{3}$ besitzen.

Die braunschwarzen Peroxo-Kobaltammine sind schon vor langer Zeit von FEYTIS⁴⁾ magnetisch gemessen worden. FEYTIS hat das Nitrat der Reihe $\left[(NH_3)_5 \overset{III}{Co} (O_2) \overset{III}{Co} (NH_3)_5\right] (NO_3)_4 \cdot 2 H_2O$ untersucht und die Molsuszeptibilität zu $\chi_{mol} = -55,58 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Das Salz ist also diamagnetisch in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung.

¹⁾ K. GLEU, Z. anorg. allg. Chem. **204** (1932), 78.

²⁾ B. TH. TJABBES, Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933), 385. W. KLEMM u. H. WERTH, Z. anorg. allg. Chem. **216** (1934), 127.

³⁾ K. GLEU u. K. REHM, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 237. K. GLEU, W. BREUEL u. K. REHM, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 201. K. GLEU u. W. BREUEL, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 211.

⁴⁾ E. FEYTIS, Compt. rend. **152** (1911), 710.

Im Gegensatz zu den braunschwarzen Peroxo-Kobaltamminen liegen magnetische Messungen an der grünen Reihe bisher nicht vor. Wir haben deshalb die Kenntnis über das magnetische Verhalten der grünen Peroxo-Kobaltammine durch eigene Untersuchungen ergänzt und für diesen Zweck das saure Sulfat der Reihe verwendet. Dieses Salz liefert bei ruhiger Kristallisation derbe zentimeterlange Kristalle, die in dieser Form nicht in die Meßröhrchen einzuführen sind. Deshalb wurde für den vorliegenden Zweck das saure Sulfat der grünen Peroxo-Kobaltammine durch gestörte Kristallisation in gleichmäßig kleinen Kristallen dargestellt, mit denen die Meßröhrchen gut gefüllt werden konnten. Das Ergebnis der Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen zeigt die folgende Tabelle.

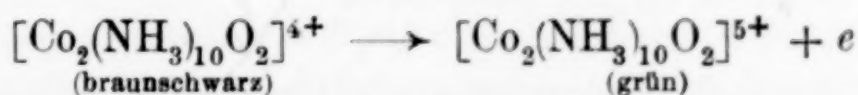
Magnetismus von $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_2](\text{SO}_4)_2\text{SO}_4\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Molekulargewicht 663,4

T	$\chi_s \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^{-6}$	$\mu = 2,84 \cdot \sqrt{\chi_{\text{mol}} \cdot T}$
295°	+ 1,682	+ 1116	1,630
195°	+ 2,554	+ 1694	1,632
90°	+ 5,790	+ 3841	1,670

Die grünen Peroxo-Kobaltammine sind demnach tatsächlich paramagnetisch und das Molmoment μ entspricht größenordnungsmäßig durchaus der theoretischen Erwartung $\mu = \sqrt{3} = 1,73 \dots$ für den Spin eines nichtkompensierten Elektrons. Weiter ist das CURIE'sche Gesetz mit ausreichender Genauigkeit erfüllt, so daß die Auffassung der grünen Peroxo-Kobaltammine als „ μ -Peroxo-Kobalt-Kobalt-Salze“ mit hälftig drei- und vierwertigem Kobalt mit allen bisher bekannten Tatsachen in Einklang steht.

Neben dieser Formulierung ist immerhin noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die höhere Oxydationsstufe der grünen Peroxo-Kobaltammine gegenüber der braunschwarzen Reihe dadurch bedingt ist, daß die Peroxogruppe als Radikal fungiert. Bei dieser Annahme besitzt die Peroxogruppe eine freie Valenz und damit ein im Spin nicht kompensiertes Elektron. Der Übergang



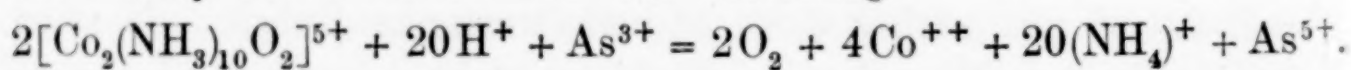
erfolgt in diesem Sinne so, daß das Elektron nicht aus der Konfiguration des einen Kobaltatoms herausgelöst wird unter Wertigkeits-erhöhung dieses Atoms, sondern daß das abgespaltene Elektron aus der Sphäre der O_2 -Brücke stammt entsprechend dem Schema: $\text{O}_2 - e = (\text{O}_2)^+$ analog NO.

Der chemische Sachverhalt für den Übergang der braunschwarzen Peroxoammine in die grüne Reihe ist also doppeldeutig: nach der ersten Auffassung bleibt der Bindungszustand der Peroxogruppe gleich, während sich die Wertigkeit des einen Zentralatoms ändert. Im Sinne der zweiten Formulierung bleibt umgekehrt die Wertigkeit der zentralen Kobaltatome konstant, dafür ändert sich aber der Bindungszustand der Peroxobrücke. Beide Auffassungen sind mit den Tatsachen in gleicher Weise verträglich, und eine Entscheidung zwischen den beiden Formulierungen auf experimentellem Weg ist bisher nicht möglich. Im ganzen gesehen erscheint es am einfachsten, die grünen Peroxo-Kobaltamine mit hälftig drei- und vierwertigem Kobalt zu formulieren, wenigstens solange man keinen zwingenden Grund hat, einen besonderen Bindungszustand der Peroxogruppe in diesen Salzen anzunehmen.

VI. Zusammenfassung

1. Für die grünen Dekammino- μ -Peroxo-Kobaltamine wird eine neue ergiebige Darstellungsmethode beschrieben, die auf der Oxydation der braunschwarzen Salze durch Ammoniumpersulfat in ammoniakalischer Lösung beruht. Auf diese Weise ist besonders leicht in reiner Form zugänglich das prachtvoll kristallisierende saure Sulfat $\left[(\text{NH}_3)_5 \overset{\text{III}}{\text{Co}} (\text{O}_2) \overset{\text{IV}}{\text{Co}} (\text{NH}_3)_5 \right] (\text{SO}_4)_2 \cdot \text{SO}_4\text{H} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

2. Die Reduktion dieses Salzes in verdünnt schwefelsaurer Lösung durch arsenige Säure bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator verläuft nach der Gleichung:



Dadurch ist auf analytischem Wege eindeutig die Oxydationsstufe der grünen Peroxo-Kobaltamine festgelegt.

3. Die Formulierung der grünen Peroxo-Kobaltamine mit hälftig drei- und vierwertigem Kobalt wird gestützt durch das magnetische Verhalten. Die Salze sind paramagnetisch und besitzen ein temperaturunabhängiges Molmoment, das größenordnungsmäßig der theoretischen Erwartung $\mu = \sqrt{3} = 1,73\ldots$ entspricht.

Jena, Chemisches Laboratorium der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1938.

Weitere Luteo- und Purpureosalze des Rutheniums (Ruthen-Ammine. V.)

VON KARL GLEU, WALTER CUNTZE UND KARL REHM

In der ersten Mitteilung über Ruthen-Ammine¹⁾ sind beschrieben worden: von den Luteosalzen das Sulfat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und das saure Sulfat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{H}$; von den Purpureosalzen das Chlorochlorid $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ und das Bromobromid $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$. Diese vier Salze zeigen eine ausgesprochene Analogie zu den entsprechenden Kobalt(3)- und Chrom(3)-Amminen, so daß es von Interesse ist zu untersuchen, ob und wie weit sich diese Analogie auch auf andere Salze des Luteo- bzw. Purpureo-Ruthenions erstreckt.

Die inzwischen bei der Darstellung des Luteo-Ruthensulfats gewonnenen Erfahrungen haben es ermöglicht, größere Mengen an Ausgangsmaterial für ein eingehendes Studium der Salzbildung des Luteo- und Chloropurpureo-Ruthenions zu gewinnen. Dabei hat sich gezeigt, daß die Analogie zwischen den Luteo- bzw. Purpureosalzen der drei Elemente Kobalt, Chrom und Ruthenium so vollständig ist wie nur möglich und sich auf die kleinsten Einzelheiten erstreckt hinsichtlich Zusammensetzung, Kristallform, Menge und Bindungsfestigkeit des Kristallwassers, Löslichkeit, Bildung gemischter Salztypen usw. Einige Luteosalze sind erstmalig im Falle des Rutheniums erhalten worden, so daß zum Vergleich die Kenntnis der Luteo-Kobalt- und Chromsalze erweitert werden mußte. Über diese neudargestellten Luteo-Kobalt- und Chromsalze wird im letzten Abschnitt dieser Mitteilung kurz berichtet.

I. Luteo-Ruthensalze

Als Ausgangsmaterial dient das Sulfat der Reihe, aus dem durch doppelte Umsetzung die weiteren Salze gewonnen werden.

1. Das Luteochlorid $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$

Man erhält dieses Salz durch Fällen einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Luteosulfats mit kalter konzentrierter Salzsäure. Es

¹⁾ K. GLEU u. K. REHM, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 237.

bildet kleine lichtgelbe, in der Form wenig charakteristische Kristalle, die sich in reinem Wasser sehr leicht lösen. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Löslichkeit herabgesetzt. Starke Salzsäure in der Hitze führt das Luteochlorid in das Chloro-Purpureochlorid über; diese Umwandlung ist sofort an der tiefen Gelbfärbung und der Schwerlöslichkeit des entstandenen Produktes zu erkennen. Über dieses Luteochlorid wurde das für die Neubestimmung des Ruthen-Atomgewichtes¹⁾ verwendete Purpureo-Ruthenchlorid dargestellt.

[Ru(NH₃)₆]Cl₃. Mol.-Gew. 309,7

	Gefunden	Berechnet
Ru	32,57	32,64
NH ₃	32,82	33,00
Cl	34,25	34,36
Summe	99,64	100,00

2. Das Luteobromid $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$

Dieses Salz entsteht beim Versetzen einer konzentrierten Lösung des Luteosulfats mit starker Bromwasserstoffsäure in der Kälte. Es bildet wie das Chlorid kleine, wenig charakteristische Kristalle, deren Farbe im Vergleich zum Chlorid etwas mehr nach Gelb hin verschoben ist. Die Löslichkeit ist geringer als die des Chlorids. Die Umwandlung des Luteobromids zum Bromo-Purpureobromid durch Kochen mit starker Bromwasserstoffsäure erfolgt weitaus langsamer als die entsprechende Reaktion des Luteochlorids mit starker Salzsäure unter Bildung von Chloro-Purpureochlorid. Saure Luteochloride und Bromide entstehen selbst bei sehr hoher Säurekonzentration nicht, in Analogie zum Verhalten der Luteo-Kobalt- bzw. Chromhalogenide.

[Ru(NH₃)₆]Br₃. Mol.-Gew. 443,0

	Gefunden	Berechnet
Ru	22,72	22,82
NH ₃	23,13	23,07
Br	54,20	54,11
Summe	100,05	100,00

3. Das Luteonitrat $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ und das saure Nitrat $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$

Im Falle des Kobalts ist das System Luteonitrat–Salpetersäure–Wasser vom phasentheoretischen Standpunkt aus von BENRATH und

¹⁾ K. GLEU u. K. REHM, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 352.

WÜRZBURGER¹⁾ untersucht worden mit dem Ergebnis, daß bei einer Salpetersäurekonzentration von weniger als rund 16% das neutrale Nitrat als Bodenkörper vorliegt, während unter einer mehr als 16%igen Salpetersäure nur das saure Nitrat beständig ist. Die Löslichkeit nimmt dabei mit steigender Salpetersäurekonzentration dauernd ab.

Das Luteo-Ruthennitrat verhält sich völlig analog. Bei geringer Salpetersäurekonzentration kristallisiert das neutrale Nitrat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ in quadratischen Blättchen aus, die dieselbe Kristallform besitzen wie die entsprechenden Verbindungen des Kobalts²⁾ und des Chroms³⁾.

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ Mol.-Gew. 389,3		
	Gefunden	Berechnet
Ru	25,80	25,96
N (gesamt)	32,40	32,39

Aus starker Salpetersäure erhält man das saure Nitrat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ in prachtvollen zentimeterlangen reinweißen Nadeln, die dieselbe Kristallform besitzen wie die sauren Luteonitrate des Chroms⁴⁾ und Kobalts⁵⁾. Dieses saure Luteo-Ruthennitrat läßt sich mit $n/10$ -NaOH genau als einbasische Säure titrieren. Aus einer warmen wäßrigen Lösung des sauren Nitrats kristallisiert beim Erkalten das neutrale Nitrat aus. Die Löslichkeit ist in konzentrierter Salpetersäure (68% HNO_3) sehr gering; auffallend leicht löst sich aber das saure Nitrat in wasserfreier Salpetersäure und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von wenig Wasser unverändert wieder ausgefällt.

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ Mol.-Gew. 452,3		
	Gefunden	Berechnet
Ru	22,20	22,35
N (gesamt)	30,84	30,98
H (sauer)	0,221	0,223

4. Das Luteo-dithionat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Eine wäßrige Lösung von Luteo-Ruthenchlorid liefert nach Zusatz von Ammonium-dithionat lange weiße Nadeln, die trotz der einheitlichen Kristallform keine stöchiometrische Zusammensetzung haben. Im

¹⁾ A. BENRATH u. H. WÜRZBURGER, Z. anorg. allg. Chem. **135** (1924), 226.

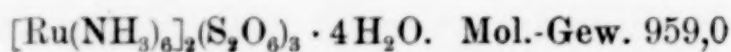
²⁾ W. GIBBS u. F. GENTH, Liebigs Ann. Chem. **104** (1857), 305.

³⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **30** (1884), 6.

⁴⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **44** (1891), 65.

⁵⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **44** (1891), 64.

wesentlichen stellen diese Nadeln das Chlorid-dithionat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6] \text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dar (vgl. weiter unten). Durch nochmalige Kristallisation aus Wasser unter Zusatz eines großen Überschusses aus Ammonium-dithionat entsteht dann das chlorfreie Luteo-dithionat in prachtvollen langen reinweißen Nadeln.

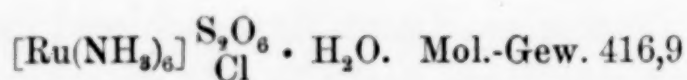


	Gefunden	Berechnet
Ru	21,01	21,09
NH ₃	21,45	21,32
SO ₃	50,19	50,09

Von den 4 Mol Kristallwasser entweichen 2 Mol schon bei Zimmertemperatur im Vakuum über P_2O_5 (gefunden 3,6% Gewichtsverlust gegenüber berechnet 3,75% für $2\text{H}_2\text{O}$). Die beiden restlichen Moleküle H_2O sind sehr fest gebunden und können bei höherer Temperatur nicht ohne teilweise Zersetzung des Komplexes entfernt werden. Das Luteo-dithionat ist durch eine ungewöhnlich starke Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur ausgezeichnet. In heißem Wasser ist das Salz leicht löslich, in kaltem Wasser dagegen so wenig, daß das Salz beim Abkühlen so gut wie vollständig wieder auskristallisiert.

5. Die Halogenid-dithionate $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6] \text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6] \text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

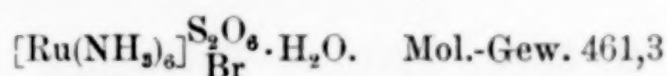
Das Luteo-Ruthenion bildet mit Vorliebe gemischte Salze, die einen 1-basischen und einen 2-basischen Säurerest gebunden enthalten. Diese Mischtypen sind häufig schwerer löslich als die Salze mit einheitlichem Anion und lassen sich deshalb leicht isolieren. So wird durch Ammonium-dithionat aus einer Lösung von Luteo-Ruthen-chlorid ein Salz gefällt, das, wie schon erwähnt, im wesentlichen das Chlorid-dithionat darstellt. Durch nochmalige Kristallisation aus reinem Wasser erhält man das Salz in stöchiometrischer Zusammensetzung.



	Gefunden	Berechnet
Ru	24,19	24,25
NH ₃	24,44	24,53
Cl	8,46	8,50
SO ₃	38,49	38,40
H ₂ O	—	4,32

Das Chlorid-dithionat bildet farblose flache Spieße, die in heißem Wasser leicht, in der Kälte dagegen fast gar nicht löslich sind, so daß beim Abkühlen einer warmen Lösung das Salz so gut wie quantitativ wieder auskristallisiert. Das Kristallwasser entweicht selbst bei 100° nur teilweise und langsam. Eine vollständige Entwässerung ist ohne Zerstörung des Komplexes nicht möglich.

Das Bromid-dithionat entsteht analog dem Chlorid-dithionat durch Fällen einer Luteo-Ruthenbromidlösung durch Ammonium-dithionat. Nach zweimaliger Kristallisation aus reinem Wasser besitzt das Salz die stöchiometrische Zusammensetzung:



	Gefunden	Berechnet
Ru	22,04	21,91
NH ₃	22,27	22,15
Br	17,35	17,32
SO ₃	34,57	34,71
H ₂ O	—	3,91

Das Kristallwasser ist sehr fest gebunden, denn das Salz bleibt im Vakuum über P₂O₅ und auch bei 100° im Trockenschrank gewichtskonstant. In der Kristallform und in den Löslichkeitseigenschaften entspricht dieses Bromid-dithionat weitgehend dem Chlorid-dithionat.

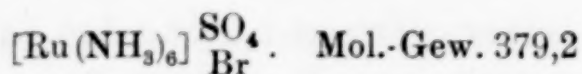
Von den Luteo-Kobalt- und Chromsalzen sind bisher weder die reinen Dithionate noch derartige gemischte Halogenid-dithionate beschrieben worden. Aus der im Anhang gegebenen präparativen Ergänzung für diese Kobalt- und Chromsalze ist ersichtlich, daß sich die Luteo-dithionate und Halogenid-dithionate der drei Elemente Kobalt, Chrom und Ruthenium vollständig analog verhalten.

6. Das Bromidsulfat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6] \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$

In der Hexamminreihe der Chrom- und Kobaltsalze ist seit langem durch die Untersuchungen von JÖRGENSEN¹⁾ der charakteristische Typus der Bromidsulfate bekannt, die wasserfrei in Form von Oktaedern kristallisieren. Diese Bromidsulfate sind schwer löslich und stellen die beständigsten Luteosalze dar. Auch das Luteo-Ruthenion liefert diesen charakteristischen Salztypus. Zur Darstellung versetzt man eine wäßrige Luteo-Ruthensulfatlösung mit Ammoniumbromid, worauf schwach gelbliche Oktaeder auskristallisieren, die in Wasser schwer

¹⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **30** (1884), 20. S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **35** (1887), 431.

löslich sind und durch stundenlanges Erhitzen auf 150° nicht merklich zersetzt werden.



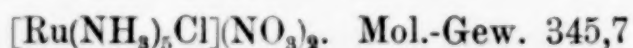
	Gefunden	Berechnet
Ru	26,53	26,65
NH ₃	27,00	26,95
Br	21,20	21,07
SO ₄	25,63	25,33
Summe	100,36	100,00

II. Chloro—Purpureo—Ruthensalze

Als Ausgangsmaterial für diese Reihe dient das in der ersten Mitteilung über Ruthenamine beschriebene Purpureochlorid $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Durch doppelte Umsetzung werden daraus die weiteren Salze erhalten.

1. Das Nitrat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$

Dieses Salz entsteht durch Fällen einer wäßrigen Purpureochloridlösung mit eiskalter konz. Salpetersäure.



	Gefunden	Berechnet
Ru	29,16	29,25
N (gesamt)	10,00	10,26
Cl	28,28	28,37

Das Purpureo-Ruthennitrat bildet kleine gelbe Oktaeder. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich, erheblich größer dagegen ist die Löslichkeit in der Wärme. In der Kristallform und in den Löslichkeitseigenschaften ist das Ruthensalz ganz analog den entsprechenden Purpureo-nitraten des Kobalts¹⁾ und Chroms²⁾.

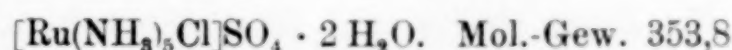
2. Das Sulfat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Löst man das saure Sulfat der Reihe (vgl. die folgende Verbindung) in warmem Wasser, so kristallisiert beim Abkühlen das neutrale Sulfat mit 2 Molekülen Kristallwasser in Form feiner Nadeln aus. Das Kristallwasser ist so locker gebunden, daß schon an feuchter Luft allmählich der Übergang in das wasserfreie Salz

¹⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. 18 (1878), 216.

²⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. 20 (1879), 134.

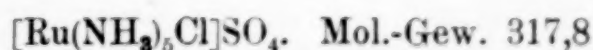
erfolgt. Wahrscheinlich ist dieses Hydrat auch bei Gegenwart von Wasser im thermodynamischen Sinne instabil, und als stabiler Bodenkörper hat nur das wasserfreie Sulfat zu gelten. Bei den entsprechenden Purpureo-Kobalt- und Chromsulfaten hat JÖRGENSEN¹⁾ ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet. Im Falle des Purpureo-Ruthensulfats ist die Instabilität dieses Dihydrats besonders groß, so daß ein teilweiser Wasserverlust bei der Vorbereitung der Substanz zur Analyse unvermeidlich ist.



	Gefunden	Berechnet	Ru:NH ₃ :Cl:SO ₄ :H ₂ O = 1:5,01:1,02:1,01:1,48
Ru	28,82	28,57	
NH ₃	24,32	24,07	
Cl	10,38	10,03	
SO ₄	27,65	27,15	
Kristall- H ₂ O	7,63	10,18	

Nach der Analyse liegt ein „1,5 Hydrat“ vor, aber es kann kein Zweifel sein, daß dieses Ergebnis aus den erörterten Gründen durch teilweisen Wasserverlust des ursprünglich vorliegenden Dihydrats nur vorgetäuscht ist.

Das wasserfreie Sulfat ist demgemäß sehr leicht zu erhalten; schon kurzes Verweilen des Dihydrats im Exsikkator über Calciumchlorid genügt zur quantitativen Abspaltung des Kristallwassers.

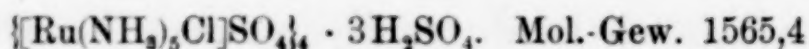


	Gefunden	Berechnet
Ru	31,60	31,81
NH ₃	26,94	26,80
Cl	11,05	11,16
SO ₄	30,12	30,23
Summe	99,71	100,00

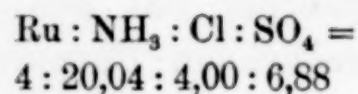
3. Das saure Sulfat $\{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4\}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$

Das saure Purpureosulfat des Rutheniums entsteht durch Verreiben des Purpureochlorids mit konz. Schwefelsäure und Versetzen mit warmem Wasser. Beim Erkalten kristallisiert dieses Salz in schönen goldgelben Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

¹⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. 18 (1878) 212; 20 (1879), 139.



	Gefunden	Berechnet
Ru	25,86	25,84
NH ₃	21,86	21,76
Cl	9,04	9,06
SO ₄	42,33	42,96



Die Bildung saurer Purpureosulfate von der merkwürdigen Zusammensetzung $\{[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4\}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ist besonders charakteristisch für diese Reihe und ist entsprechend beim Chrom¹⁾, Kobalt²⁾ und Rhodium³⁾ beobachtet worden. Das saure Purpureosulfat des Iridiums soll demgegenüber nach PALMAER⁴⁾ bei sonst analoger Zusammensetzung drei Moleküle Kristallwasser enthalten. PALMAER vermutet, daß auch die entsprechenden Chrom- und Kobalt-Verbindungen mit 3 Mol H₂O kristallisieren, die aber beim Trocknen der Substanz zur Analyse im Exsikkator entweichen. Unsere Analyse des $\{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4\}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ erstreckt sich auf ein lufttrockenes Produkt und zeigt, daß die Substanz wasserfrei kristallisiert. Wenn die Analyse des sauren Purpureo-Iridiumsulfats von PALMAER richtig ist, so würde ein Unterschied bestehen in der Zusammensetzung der Salze des Iridiums einerseits gegenüber den Chrom-, Kobalt-, Rhodium- und Ruthenium-Verbindungen andererseits.

4. Das Dithionat $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{S}_2\text{O}_6$

Das Purpureo-dithionat ist durch besonderes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet und stellt das äußerlich schönste Salz der Reihe dar. Es wird erhalten durch Lösen des Purpureochlorids in heißem Wasser, Abkühlen auf Zimmertemperatur und Versetzen mit Ammonium-dithionat. Dabei kristallisiert das Purpureo-dithionat langsam in prachtvollen gelben Nadeln aus, die in kaltem Wasser sehr wenig, in der Hitze aber bedeutend leichter löslich sind. Die entsprechenden Purpureo-dithionate in der Chrom-⁵⁾ und Kobaltreihe⁶⁾ sind durch die Untersuchungen von JÖRGENSEN seit langem bekannt und verhalten sich völlig analog.

¹⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **20** (1879), 141.

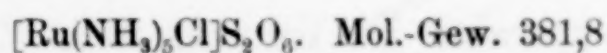
²⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **18** (1878), 210.

³⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **27** (1883), 457.

⁴⁾ W. PALMAER, Z. anorg allg. Chem. **10** (1895), 353.

⁵⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **20** (1879), 138.

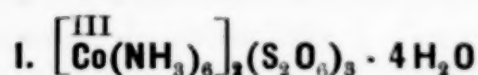
⁶⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. **18** (1878), 232.



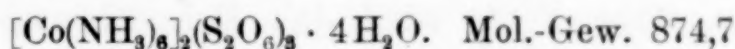
	Gefunden	Berechnet
Ru	26,37	26,48
NH ₃	22,36	22,31
Cl	9,33	9,29
SO ₃	42,00	41,92
Summe	100,06	100,00

III. Anhang. Luteo-Kobalt- und Chrom-dithionate

Diese bisher unbekannten Salze mußten dargestellt werden, um einen Vergleich mit den entsprechenden Ruthenverbindungen zu ermöglichen. Als Ausgangsmaterial dienen die Luteo-Halogenide, die mit Ammonium-dithionat umgesetzt werden.

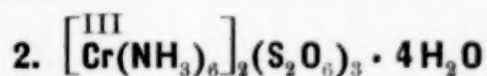


Man versetzt eine wäßrige Luteochlorid-Lösung mit Ammonium-dithionat und kristallisiert das gefällte chlorhaltige Produkt zweimal aus Wasser unter Zusatz von Ammonium-dithionat um. Es entstehen so lange feine orangerote Nadeln, die chlorfrei sind.

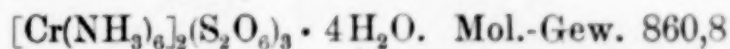


	Gefunden	Berechnet
Co	13,55	13,48
NH ₃	23,39	23,36
SO ₃	54,30	54,92
H ₂ O	—	8,24

Von den 4 Molekülen Kristallwasser entweichen 2 H₂O schon bei Zimmertemperatur im Vakuum über P₂O₅ (gefunden 4,2% Gewichtsverlust gegenüber berechnet 4,1% für 2 H₂O). Die beiden restlichen Moleküle H₂O sind sehr fest gebunden und werden auch bei 100° nicht abgegeben.

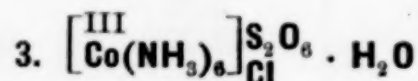


Die Darstellung erfolgt entsprechend den beim Kobaltsalz gemachten Angaben. Das Luteo-Chrom-dithionat kristallisiert in Form schöner gelber Nadeln.

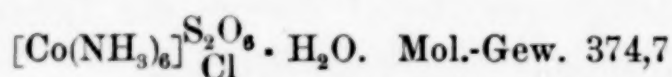


	Gefunden	Berechnet
Cr	12,16	12,08
NH ₃	23,80	23,74
SO ₃	55,43	55,81
H ₂ O	—	8,37

Bei Zimmertemperatur im Vakuum über P_2O_5 werden etwas mehr als 2 Mol H_2O leicht abgegeben (gefunden 4,5% Gewichtsverlust gegenüber berechnet 4,2% für 2 H_2O). Bei 100° tritt starker Gewichtsverlust ein unter Zerstörung des Komplexes.

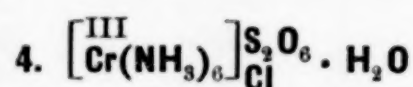


Der aus einer Lösung von Luteo-Kobaltchlorid durch Dithionat gefällte Niederschlag wird einmal aus reinem Wasser umkristallisiert. Es entstehen so orangerote rechteckige Blätter, die eine stöchiometrische Zusammensetzung besitzen.

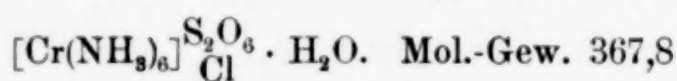


	Gefunden	Berechnet
Co	15,79	15,73
NH ₃	27,23	27,27
Cl	9,37	9,46
SO ₃	42,98	42,73
H ₂ O	—	4,81

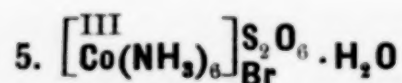
Im Vakuum über P_2O_5 wird das Kristallwasser teilweise abgegeben. Beim Stehen an feuchter Luft nimmt das Salz wieder Wasser auf bis zur quantitativen Rückbildung des Monohydrates.



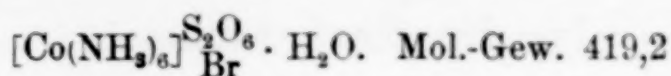
Das Salz bildet große klargelbe Blätter, die sich im übrigen der Kobaltverbindung völlig analog verhalten.



	Gefunden	Berechnet
Cr	14,47	14,14
NH ₃	27,68	27,78
Cl	9,66	9,64
H ₂ O	—	4,90

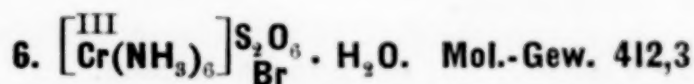


Das Luteo-Kobaltbromid-dithionat wird aus dem Luteobromid und Dithionat dargestellt. Der gefällte Niederschlag besitzt nach einmaliger Kristallisation aus reinem Wasser eine stöchiometrische Zusammensetzung. Das Salz bildet orangerote rechteckige Blätter.



	Gefunden	Berechnet
Co	14,22	14,06
NH ₃	24,33	24,38
Br	19,06	19,06
SO ₃	38,84	38,20
H ₂ O	—	4,30

Für die Funktion des Kristallwassers gelten die im Falle des Chlorid-dithionates gemachten Ausführungen.



	Gefunden	Berechnet
Cr	12,91	12,62
NH ₃	24,53	24,79
Br	19,12	19,38
SO ₃	39,09	38,84
H ₂ O	—	4,37

Das Salz kristallisiert in gelben rechteckigen Blättern.

IV. Zusammenfassung

Es werden beschrieben:

I. Luteosalze des Rutheniums:

1. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ { wenig charakteristische lichtgelbe Kristalle, leicht löslich.
2. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ { hellgelbe, gut lösliche, uncharakteristische Kristalle.
3. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ { farblose quadratische Blättchen, schwerer löslich als die Halogenide.
4. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ { reinweiße zentimeterlange Nadeln; in starker Salpetersäure schwer löslich, dagegen leicht löslich in 100 % iger HNO_3 .
5. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ { lange reinweiße Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, dagegen leicht löslich in der Hitze. 2 Mol H_2O werden leicht abgegeben.
6. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6] \begin{smallmatrix} \text{S}_2\text{O}_6 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{H}_2\text{O}$ { flache farblose Nadeln, fast unlöslich in der Kälte, dagegen heiß gut löslich. Das Kristallwasser läßt sich ohne Zerstörung des Komplexes nur teilweise abspalten.
7. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6] \begin{smallmatrix} \text{S}_2\text{O}_6 \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \cdot \text{H}_2\text{O}$ analog dem Chlorid-dithionat.
8. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6] \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$ { kleine, schwach gelbliche Oktaeder, beständigstes Luteosalz.

II. Purpureosalze des Rutheniums:

- | | |
|---|---|
| 9. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ | { gelbe Oktaeder, in kaltem Wasser fast unlöslich. |
| 10. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | { gelbe Nadeln, verlieren das Kristallwasser allmählich schon an feuchter Luft. |
| 11. $\{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4\}_{1/4} \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ | { schöne goldgelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich. |
| 12. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{S}_2\text{O}_8$ | { zentimeterlange gelbe Nadeln; in kaltem Wasser fast unlöslich. |

III. Zum Vergleich mit den Ruthensalzen werden die bisher unbekannten Dithionate und Halogenid-dithionate der Luteokobalt- und Chrom-Reihe dargestellt.

- | | |
|---|---------------------------------|
| 13. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | orangerote Nadeln. |
| 14. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | gelbe Nadeln. |
| 15. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\begin{smallmatrix} \text{S}_2\text{O}_6 \\ \text{Cl}(\text{Br}) \end{smallmatrix} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | orangerote rechteckige Blätter. |
| 16. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\begin{smallmatrix} \text{S}_2\text{O}_6 \\ \text{Cl}(\text{Br}) \end{smallmatrix} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | gelbe rechteckige Blätter. |

Jena, Chemisches Laboratorium der Friedrich Schiller-Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1938.)

Über die Selbstkomplexbildung der Borsäure

VON JÖRGEN E. THYGESEN

Die Fähigkeit der Borsäure, Komplexe mit sich selbst zu bilden, ist zuerst von KAHLENBERG und SCHREINER¹⁾ beschrieben worden.

Zur Bestimmung dieser Selbstkomplexbildung in reinen Borsäurelösungen wurden von KAHLENBERG und SCHREINER¹⁾, ARRHENIUS²⁾ und MENZEL³⁾ kryoskopische, von BECKMANN²⁾, NASINI und AGENO²⁾ ebullioskopische Messungen ausgeführt, wodurch Molekulargewichte gefunden wurden, die nur um wenige von Hundert vom Molekulargewicht der Orthoborsäure abwichen.

Während somit die Selbstkomplexbildung sich wegen der sehr geringen Konzentration der Komplexe praktisch nicht durch die osmotischen Messungen nachweisen läßt, steht zu erwarten, daß die elektrische Leitfähigkeit der Lösung infolge der durch den stärkeren Säurecharakter der Komplexe erhöhten Wasserstoffionenkonzentration bedeutend erhöht werden wird.

KOLTHOFF⁴⁾ findet durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wäßriger Borsäurelösungen, daß die Borsäure nicht OSTWALD's Verdünnungsgesetz befolgt. Die Dissoziationskonstante steigt ungefähr auf das Hundertfache, wenn die Konzentration von 0,1 auf 1,0 molar gesteigert wird. Dieses eigentümliche Phänomen erklärt er durch Annahme der Bildung einer Tetraborsäure, deren Dissoziationskonstante er zu $6-10 \cdot 10^{-8}$ angibt.

Polyboratbildung in Alkaliboratlösungen ist von JULIUS THOMSEN²⁾ durch thermochemische Messungen und von MAC LAUGHLAN²⁾ durch Löslichkeitsversuche nachgewiesen. Verteilungsversuche sind von AUERBACH²⁾ und P. MÜLLER²⁾, Kryoskopie von KAHLENBERG und SCHREINER¹⁾, NOYES und WHITNEY²⁾ und MENZEL⁵⁾ vorgenommen.

¹⁾ KAHLENBERG u. SCHREINER, Z. physik. Chem. 20 (1897), 547.

²⁾ Hinsichtlich der älteren Literatur vgl. GMELINS Handb. d. anorg. Chem., Bd. 13, oder die unten erwähnten Arbeiten von KOLTHOFF u. MENZEL.

³⁾ MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927), 1.

⁴⁾ KOLTHOFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, 45 (1926), 501.

⁵⁾ MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927), 22.

Weiter gibt es Hydrolysemessungen von ROSENHEIM und LEYSER¹⁾ KOLTHOFF²⁾ und MENZEL³⁾.

Aus einem genaueren Studium der hier angeführten Literatur geht hervor,

daß die Komplexbildung in boratfreien Lösungen gering ist,
daß die Borsäure in diesen Lösungen größtenteils monomer sein muß, und

daß die erhöhte Azidität in konzentrierteren Lösungen einer geringen Bildung von Komplexionen mit einem Inhalt von mehreren Boratomen zuzuschreiben ist.

Da es, abgesehen von der ersterwähnten Arbeit von KOLTHOFF⁴⁾, keine sicheren quantitativen Deutungen der Komplexbildung gibt, wird der Verfasser der vorliegenden Arbeit die Ergebnisse einiger unter besseren Vorsichtsmaßnahmen ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen in reinen Borsäurelösungen mitteilen.

Die elektrische Leitfähigkeit wäßriger Borsäurelösungen

a) Experimenteller Teil

Die Apparatur bestand aus einer KOHLRAUSCH'schen Walzenbrücke mit zugehöriger Induktionsrolle, Belltelephon und veränderlichem Kondensator (zur Verbesserung des Tonminimums) und einem elektrisch geregelten Wasserthermostat (Temperatur $18^{\circ} \pm 0,2^{\circ} \text{C}$).

Es wurden zwei Leitfähigkeitsgefäße mit den Widerstandskapazitäten 0,00748 bzw. 0,3458 zum Messen der stark verdünnten bzw. konzentrierteren Lösungen benutzt.

Die angewendete Borsäure war Merck's Präparat „Borsäure zu Enzymstudien nach SÖRENSEN“, das sechs Umkrystallisationen unterworfen wurde (bis die elektrische Leitfähigkeit der Mutterlauge nicht weiter sank).

Die rein hergestellte Borsäure wurde nicht getrocknet, sondern sofort in paraffinierte Gläser gebracht.

Zu Umkrystallisationen und Herstellung von Lösungen wurde ein sehr reines Wasser mit sehr geringer Leitfähigkeit (etwa $1 \cdot 10^{-7}$ rez. $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$) benutzt, das hier im Laboratorium mittels C. D. BENGOUGH's, E. M. STUART's und A. LEE's Apparat⁵⁾, einer

¹⁾ ROSENHEIM u. LEYSER, vgl. Anm 2, S. 101.

²⁾ KOLTHOFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, **46** (1927), 180.

³⁾ MENZEL, Z. physik. Chem. **100** (1922), 300.

⁴⁾ KOLTHOFF, l. c.

⁵⁾ BENGOUGH, STUART u. LEE, J. chem. Soc. **1927**, 2156.

Verbesserung von BOURDILLON's Destillationsapparat¹⁾, hergestellt wurde.

Wegen der Kohlensäure der Luft wurde ein Entlüften der Leitfähigkeitsgefäße u. dgl. mit reiner, kohlensäurefreier Luft vorgenommen, die der zum Destillationsapparat gehörenden Aufstellung entnommen wurde.

Die Lösungen wurden aus frisch zubereiteten Stammlösungen durch Verdünnung hergestellt; der Borsäuregehalt der Stammlösungen wurde nach Zusatz reinen Glyzerins durch Titrierung mit Natriumhydroxyd und Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

Die benutzten Gläser waren aus bestem Jenaglas, mit paraffinierten Korkstopfen verschlossen; die Flaschen für die Stammlösungen waren paraffiniert. Vorder Anwendung wurden Glaskolben usw. mit Chromsäuregemisch gereinigt und darauf ausgedämpft.

Tabelle 1

Elektrische Leitfähigkeit wäßriger Borsäurelösungen

Verfasser	Molarität $m = \frac{1}{v}$	Spez. Leitfähigkeit $10^6 \cdot \kappa_{18}$	Spez. Leitf. des ben. dest. Wassers $10^6 \cdot \kappa_{18}$	Molekulare Leitfähigkeit $10^3 \cdot \mu_v$	Wasserstoff- ionenkonz. calc $10^6 \cdot H_{calc}$
BOCK ²⁾	0,1258	2,2 korr.	3,0	1,748	
	0,3127	11 —	—	3,517	
	0,4708	21 —	—	4,461	
	0,5917	31 —	—	5,239	
WALKER und CORMACK ³⁾	0,091		fehlt	4,50	
	0,041		—	6,36	
	0,030		—	7,83	
	0,023		—	8,91	
KOLTHOFF ⁴⁾	0,100	2,3 korr.	1,2	2,30	
	0,250	8,7 —	—	3,48	
	0,500	25,2 —	—	5,04	
	0,750	55,5 —	—	7,40	
THYGESEN	0,0279	1,575 uncorr.	0,1	5,645	4,59
	0,0561	2,395 —	—	4,269	6,98
	0,0830	2,797 —	—	3,370	8,16
	0,1122	3,222 —	—	2,872	9,39
	0,1250	3,431 —	—	2,745	10,00
	0,2590	8,75 —	—	3,378	25,51
	0,4240	18,25 —	—	4,304	53,21
	0,6020	32,28 —	—	5,362	94,11

¹⁾ BOURDILLON, J. chem. Soc. 103 (1913), 791.

²⁾ BOCK: Wied. Ann. (Ann. Physik. Neue Folge) 30 (1887), 638.

³⁾ WALKER u. CORMACK, J. Chem. Soc. 77 (1900), 5, 17.

⁴⁾ KOLTHOFF, vgl. Anm. 4, S. 101.

Die Messungen mit dem reinsten Borsäurepräparat sind in Tabelle 1 angeführt; zum Vergleich sind einige in der Literatur gefundene Werte (J. WALKER und CORMACK, BOCK und KOLTHOFF) beigelegt.

BOCK¹⁾ kristallisierte sein Borsäurepräparat um, bis die Natriumlinie kaum im Spektrum wahrnehmbar war, und äußerte, daß Spuren von Natrium im reinen Handelspräparat dieses dreimal besser leitend gemacht hatten.

Die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Wassers war $2,98 \cdot 10^{-6}$ rez. $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 20°C . Die gefundenen Leitfähigkeiten sind voraussichtlich durch Abziehen der Selbstleitungsfähigkeit des Wassers korrigiert.

J. WALKER's und CORMACK's²⁾ molekulare Leitfähigkeiten für reine Borsäurelösungen (zwischen 0,1 und 0,02 molar) sind so viel größer als die von anderen Forschern gefundenen, daß man ihnen in diesem Vergleich keinen besonderen Wert beimessen kann.

KOLTHOFF³⁾ benutzte eine dreimal umkristallisierte Borsäure; das Wasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $1,2 \cdot 10^{-6}$ rez. $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 18°C . In Tabelle 1 sind zur Berechnung der molaren Leitfähigkeit KOLTHOFF's Werte für die spezifische Leitfähigkeit ohne Korrektur für Viskosität benutzt, indem eine solche den anderen in der Tabelle angeführten Messungen fehlt.

Die Unreinheiten im Wasser, die im wesentlichen in Betracht kommen können, sind basische Unreinheiten aus dem Glase, Ammoniak und Kohlensäure aus der Luft.

Betrachten wir zuerst die Kohlensäure, die bedeutend stärker als die Borsäure ist; Dissoziationskonstanten $5 \cdot 10^{-7}$ bzw. $6,31 \cdot 10^{-10}$.

Wird eine schwache Säure (die Borsäure) in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst, üben die beiden Säuren eine gegenseitige Wirkung auf ihre Dissoziation aus (Zurückdrängung), so daß die gemessene Leitfähigkeit kleiner wird als die Summe der beiden gesonderten Leitfähigkeiten; es ist deshalb nicht richtig, die Leitfähigkeit des Wassers von derjenigen der Lösung abzuziehen. Eine Korrektur könnte wie von WALKER und CORMACK²⁾ angebracht werden, besser ist es aber, sie durch Anwendung von besonders reinem Wasser zu vermeiden. Bei basischen Unreinheiten stellt sich die Frage betreffend Wasserkorrektur noch schwieriger, wir können nicht mit Sicherheit

¹⁾ BOCK, vgl. Anm. 2, S. 103.

²⁾ WALKER u. CORMACK, vgl. Anm. 3, S. 103.

³⁾ KOLTHOFF, vgl. Anm. 4, S. 101.

irgend eine Größe angeben, auch nicht ihr Vorzeichen, und sind also durchaus auf Anwendung besonders reinen Wassers angewiesen.

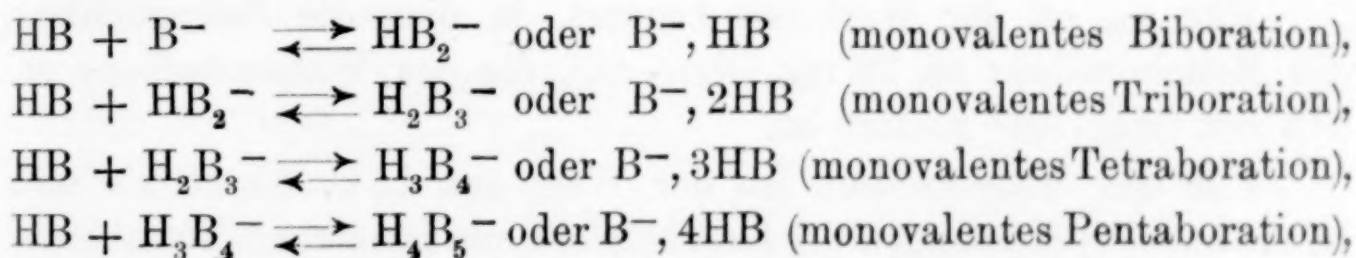
Während alle früheren Untersucher anscheinend für die Eigenleitfähigkeit des Wassers durch deren Abzug korrigiert haben, ist es darum in der vorliegenden Arbeit vorgezogen, überhaupt keine Korrektur für die Leitfähigkeit des Wassers einzuführen und statt dessen Wasser mit einer sehr kleinen Eigenleitfähigkeit anzuwenden (spez. Leitfähigkeit etwa $1 \cdot 10^{-7}$ rez. $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Die unwahrscheinlich niedrigen Werte bei den kleinsten Konzentrationen in BOCK's und KOLTHOFF's Arbeiten sind weit niedriger als die in der vorliegenden Arbeit gefundenen, aber dies ist nur der Korrektur dieser Verfasser für die Leitfähigkeit des Wassers zuzuschreiben; wird die Korrektur unterlassen, ergeben BOCK's und KOLTHOFF's Daten beträchtlich höhere Leitfähigkeiten.

b) Theoretischer Teil

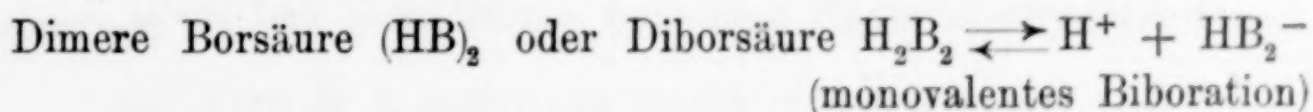
Wir werden nun versuchen, die Selbstkomplexbildung aus den gefundenen Leitfähigkeiten zu berechnen.

Da die Borsäure den oben erwähnten kryoskopischen Messungen gemäß monomer erscheint, könnte man annehmen, daß ein einziges monovalentes Monoboration sich mit einem oder mehreren Molekülen undissoziierter Borsäure vereinigt. Hierdurch entstehen folgende Möglichkeiten:



indem wir der Kürze wegen die Borsäure durch HB und das monovalente Monoboration durch B^- bezeichnen; die übrigen Bezeichnungen erklären sich selbst.

Wir denken uns jedoch, daß die eben erwähnten Komplexe in hiervon nicht wesensverschiedener Weise durch Dissoziation entsprechender polymerer Borsäuren entstanden sind, die nur in so geringen Mengen in der Lösung vorkommen, daß sie nicht durch osmotische Messungen nachweisbar sind. Wir erhalten dann:



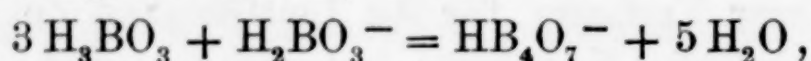
Trimere Borsäure $(\text{HB})_3$ oder Triborsäure $\text{H}_3\text{B}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{B}_3^-$
(monovalentes Triboration)

Tetramere Borsäure $(\text{HB})_4$ oder Tetraborsäure $\text{H}_4\text{B}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_3\text{B}_4^-$
(monovalentes Tetraboration)

Pentamere Borsäure $(\text{HB})_5$ oder Pentaborsäure $\text{H}_5\text{B}_5 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_4\text{B}_5^-$
(monovalentes Pentaboration)

Die späteren Berechnungen werden es wahrscheinlich machen, welche der angeführten Borationen hauptsächlich in der Lösung vorhanden sind.

Eine bei der Komplexbildung stattfindende Wasserbildung braucht nicht berücksichtigt zu werden, z. B.:



da die Aktivität des Wassers in allen Lösungen derjenigen des reinen Wassers sehr nahe liegt.

Zur Vereinfachung der Berechnungen wird vorläufig angenommen, daß es keine polyvalenten Borationen gibt, obgleich solche unzweifelhaft da sind.

Aus der molekularen Leitfähigkeit μ_v kann man die Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+]$ einigermaßen sicher nach der Formel:

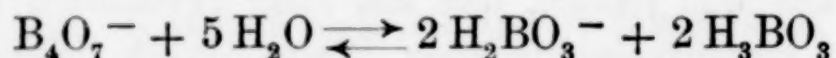
$$[\text{H}^+] = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \cdot m,$$

berechnen, wo μ_∞ die molekulare Leitfähigkeit der völlig ionisierten Monoborsäure $(\text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-)$ ist.

Für μ_∞ ist der Wert 343 benutzt, in dem die Beweglichkeit des Monoborations zu 28 rez. Ohm · cm², die des Wasserstoffions zu 315 rez. Ohm · cm² gesetzt ist.

Für das Monoboration ist der Wert aus L. C. WINSTON's und H. C. JONES's¹⁾ Messungen der Leitfähigkeit von Dinatrium-Tetraboratlösungen im Konzentrationsbereich $m = \frac{1}{2} - \frac{1}{4096}$ bei $t = 25^\circ \text{C}$

berechnet. Temperaturkoeffizient 2,84% je Grad. Da Dinatrium-Tetraborat bei starker Verdünnung voraussichtlich nach der Gleichung;



völlig gespalten sein muß, geben diese Messungen unmittelbar die Beweglichkeit $\mu_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}$ des monovalenten Monoborations an.

Durch Auftragen von $\sqrt[3]{m_{\text{NaH}_2\text{BO}_3}}$ gegen μ_v in einem rechtwinkligen Koordinatensystem erhält man eine gerade Linie und für $\mu_\infty \text{NaH}_2\text{BO}_3$

¹⁾ L. C. WINSTON u. H. C. JONES, Amer. chem. J. 46 (1911), 368.

durch lineare Extrapolation 90,0, was zu 18° C umgerechnet 72 gibt. Da μ_{Na} bei 18° 44 ist, wird die Beweglichkeit des Monoborations bei 18° C 28 rez. Ohm · cm².

Bei Anwendung von $\mu_{\infty} = 343$ begeht man einen Fehler, indem die Beweglichkeit 28 rez. Ohm · cm² für das monovalente Monoboration gilt, und es ist somit keine Rücksicht auf die Komplexe genommen, die voraussichtlich langsamer wandern. Der Fehler wird aber nur gering, da die Beweglichkeit des Wasserstoffions so groß ist ($\mu_{\text{H}} = 315$ rez. Ohm · cm²); weiter werden die divalenten Tetra-borationen, wenn solche vorhanden sind, eine größere Leitfähigkeit (Beweglichkeit) als monovalente haben und also etwas ausgleichen.

Für die Bildung und Dissoziation der Polyborsäuren gelten folgende Massenwirkungsausdrücke:

$$\frac{[\text{H}_n\text{B}_n]}{[\text{HB}]^n} = P_n \quad \frac{[\text{H}^+][\text{H}_{n-1}\text{B}_n^-]}{[\text{H}_n\text{B}_n]} = K_n'$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{H}_{n-1}\text{B}_n^-]}{[\text{HB}]^n} = K_n' \cdot P_n = K_n,$$

wo $n = 2, 3, 4$ und 5 . P_n = Polymerisationskonstante, K_n' = erster Dissoziationskonstante für die polymere Borsäure H_nB_n .

Das die eigentlichen Säuredissoziationskonstanten ersetzende K_n kann unmittelbar aus den Messungen berechnet werden.

Wird die Lösung als nur eine einzige, einsäurige, schwache Säure enthaltend betrachtet, wird eine Bruttodissoziationskonstante $K_{\text{br.}}$ derselben berechnet:

$$K_{\text{br.}} = \frac{[\text{H}^+](\sum [\text{Borationen}^-])}{(\sum [\text{undiss. Borsäuren}])}$$

$$= \frac{[\text{H}^+]([\text{B}^-] + [\text{HB}_2^-] + [\text{H}_2\text{B}_3^-] + [\text{H}_3\text{B}_4^-] + [\text{H}_4\text{B}_5^-])}{([\text{HB}] + [\text{H}_2\text{B}_2] + [\text{H}_3\text{B}_3] + [\text{H}_4\text{B}_4] + [\text{H}_5\text{B}_5])}.$$

Wird nun die gesamte Konzentration der Borsäure

$$m = \sum [\text{undiss. Borsäuren}] = [\text{HB}]$$

gesetzt, was erlaubt ist, da die Dissoziation und die Komplexbildung sehr schwach sind, erhält man, da

$$[\text{H}^+] = \sum [\text{Borationen}^-], \quad K_{\text{br.}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{m}.$$

Der Forderung der Elektroneutralität gemäß hat man:

$$[\text{H}^+] = [\text{B}^-] + [\text{HB}_2^-] + [\text{H}_2\text{B}_3^-] + [\text{H}_3\text{B}_4^-] + [\text{H}_4\text{B}_5^-]$$

oder

$$([\text{H}^+] - [\text{B}^-]) = \text{der Normalität der Komplexe.}$$

Findet sich in der Lösung neben dem monovalenten Monoboration hauptsächlich der monovalente Biborat- bzw. Tri-, Tetra- oder Pentaboratkomplex, erhält man:

$$\frac{([H^+] - [B^-])[H^+]}{[HB]^n} = K_n.$$

Tabelle 2

m	$10^2 \cdot \mu_v$	$10^6 \cdot [H^+]$	$10^{10} K_{br.}$	$10^6 \cdot [B^-]$	$10^6 \cdot ([H^+] - [B^-])$	$10^8 \cdot K_2$	$10^8 \cdot K_3$	$10^8 \cdot K_4$	$10^8 \cdot K_5$
0,028	5,645	4,59	7,5	3,85	0,74				
0,056	4,269	6,98	8,7	5,07	1,91				
0,083	3,370	8,16	8,0	6,42	1,73				
0,112	2,872	9,39	7,9	7,52	1,87				
0,125	2,745	10,01	8,0	7,88	2,13				
0,259	3,378	25,5	25,1	6,41	19,10	0,7	2,8	10,8	41,8
0,424	4,304	53,2	66,8	5,03	48,18	1,4	3,7	7,9	18,7
0,602	5,362	94,1	147,1	4,04	90,07	2,3	3,9	6,5	10,7

In Tabelle 2 sind neben den Werten für m , μ_v und $[H^+]$ die berechneten Größen $K_{br.}$, $[B^-]$, $([H^+] - [B^-])$, K_2 , K_3 , K_4 und K_5 angegeben.

Betrachtet man die Bruttodissoziationskonstante $K_{br.}$ so zeigt diese sich ziemlich gleichbleibend im ganzen Intervall von $m = 0,028$ bis $m = 0,125$, worauf sie enorm wächst. Wir können dann schließen, daß die Borsäure bei den niedrigen Konzentrationen bis etwa 0,1 molar annähernd als schwache, einsäurige und monomere Säure auftritt, für deren Dissoziation der entsprechende Massenwirkungsausdruck, OSTWALD's Verdünnungsgesetz, gilt; dies bedeutet, daß die Komplexbildung, die durch $([H^+] - [B^-])$ gemessen werden kann, hier im Verhältnis zur einfachen Ionisation ($[H^+]$ und $[B^-]$) gering ist.

Der mittlere Wert von $K_{br.} = 8,03 \cdot 10^{-10}$ innerhalb des genannten Konzentrationsbereichs ist etwas höher als die Dissoziationskonstante $K_1 = 6,31 \cdot 10^{-10}$ der Orthoborsäure (bestimmt vom Verfasser durch potentiometrische Messung von p_H in 0,005-molarer Dinatrium-Tetraboratlösung; diese Messungen sind noch nicht veröffentlicht), was nicht wundern kann, wenn man die Fehlerquellen bei so schlecht leitenden Lösungen in Betracht zieht und sich klar macht, daß auch in diesem Bereiche mit einer gewissen Polyborationenbildung gerechnet werden muß.

Das sehr scharfe Minimum der molekularen Leitfähigkeits-Molaritätskurve (bei $m =$ etwa 0,1) spricht für Komplexe hoher Ordnung (vgl. Tabelle 1).

Die Konzentration $[B^-]$ des Monoborations ist aus

$$[B^-] = \frac{m}{[H^+]} \cdot K_1$$

berechnet.

Die berechneten Werte für K_2 , K_3 , K_4 und K_5 zeigen alle einen gewissen „Gang“: K_2 und K_3 wachsen mit steigender Borsäurekonzentration, während K_4 und K_5 abnehmen; die Zahlen für K_3 zeigen die größte Beständigkeit, wenn auch die Variation von K_4 nicht viel größer ist.

Hiernach könnte man annehmen, daß das monovalente Triboration das herrschende wäre, wahrscheinlicher ist jedoch die Annahme von Tetraborationen und die Erklärung des Ganges in K_4 durch Anwesenheit einer geringen Menge divalenter Tetraborationen neben den monovalenten.

Welchen Wert muß man der Dissoziationskonstante K_4'' für das monovalente Tetraboration, d. h. der zweiten Dissoziationskonstante für tetramere Borsäure erteilen, um K_4 konstant zu machen?

Gibt es außer monovalenten auch divalente Tetraborationen, wird die Komplexnormalität:

$$([H^+] - [B^-]) = [H_3B_4^-] + 2[H_2B_4^{--}]$$

und durch Substitution mit;

$$K_4'' = \frac{[H^+][H_2B_4^{--}]}{[H_3B_4^-]}$$

so erhält man:

$$([H^+] - [B^-]) = [H_3B_4^-] \cdot \left(1 + \frac{2K_4''}{[H^+]}\right)$$

oder:

$$K_{4 \text{ kor.}} = \frac{K_{4 \text{ unkor.}}}{1 + \frac{2K_4''}{[H^+]}}$$

Benutzt man $K_4'' = 15,36 \cdot 10^{-6}$ als „Mittelwert“ für K_4'' , so entstehen die in Tabelle 3 aufgeführten Werte für $K_{4 \text{ kor.}}$.

Tabelle 3

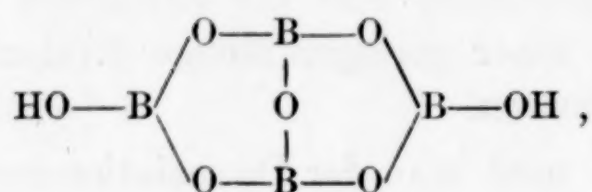
m	$10^8 \cdot K_{4 \text{ unkor.}}$	$10^8 \cdot K_{4 \text{ kor.}}$	
0,259	10,8	4,90	{ Mittelwert $4,94 \cdot 10^{-8}$ ($K_4'' = 15,36 \cdot 10^{-6}$)
0,424	7,9	5,00	
0,602	6,5	4,92	

Die Konstante K_4 enthält im Gegensatz zu K_4'' eine Polymerisationskonstante P_4 für die Bildung tetramerer Borsäure.

$K_4 = P_4 \cdot K_4'$, wo K_4' die erste Dissoziationskonstante für Tetraborsäure ist. Nach einer Theorie von BJERRUM¹⁾, die das Verhältnis erster zu zweiter Dissoziationskonstante von dibasischen organischen Säuren aus dem intramolekularen Abstand der ionogenen Wasserstoffatome zu schätzen erlaubt, ist es möglich, K_4' auf Grundlage von K_4'' zu vermuten.

Schließlich können wir einen Begriff von der Größenordnung der Polymerisationskonstante für tetramere Borsäure bekommen.

Es kann für die Tetraborsäure folgender Aufbau angenommen werden:



wo die ionogenen Wasserstoffatome symmetrisch und ziemlich weit voneinander liegen, so daß der Unterschied der beiden Dissoziationskonstanten recht klein wird, wohl ungefähr wie für Glutarsäure: $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

$$\frac{K'}{K''} = \frac{4,53 \cdot 10^{-5}}{3,80 \cdot 10^{-6}} = \text{etwa } \frac{12}{1}$$

GANÉ und INGOLD²⁾.

Nehmen wir also an, daß $K_4'' : K_4' = \text{etwa } 1 : 12$, wird $K_4' = 18 \cdot 10^{-7}$, und die Polymerisationskonstante wird $P_4 = 27 \cdot 10^{-5} = \text{ungefähr } 3 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 4³⁾

m	$10^6 \cdot [\text{H}_{\text{exp}}]$	$10^6 [\text{B}^-]$	$10^6 [\text{H}_3\text{B}_4^-]$	$10^6 [\text{H}_2\text{B}_4^{\div \div}]$	$10^6 \cdot [\text{H}_4\text{B}_4]$	$10^6 \cdot [\text{H}_{\text{calc}}]$	$10^6 \cdot ([\text{H}_{\text{calc}}] - [\text{H}_{\text{exp}}])$
0,028	4,59	3,85	0,007	0,022	0,0002	3,90	- 0,69
0,083	8,16	6,42	0,287	0,541	0,0128	7,79	- 0,37
0,125	10,0	7,88	1,21	1,85	0,0659	12,79	(+ 2,79)
0,259	25,5	6,41	8,71	5,25	1,21	25,62	+ 0,12
0,424	53,2	5,03	30,0	8,66	8,73	52,36	- 0,84
0,602	94,1	4,04	68,9	11,3	35,46	95,48	+ 1,38

¹⁾ N. BJERRUM, Z. physik. Chem. **106** (1923), 219; Erg. exakt. Naturw. **5** (1926), 125.

²⁾ GANÉ u. INGOLD, J. Chem. Soc. **1931**, 2153.

³⁾ Bei Berechnung der Tabelle wurden angewendet: $K_1 = 6,31 \cdot 10^{-10}$, $K_{4 \text{ korr.}} = 4,94 \cdot 10^{-8}$, $K_4'' = 15,36 \cdot 10^{-6}$ und $P_4 = 2,7 \cdot 10^{-4}$,

Der mit den gefundenen Konstantenwerten berechnete Inhalt an $[H_4B_4]$, $[B^-]$, $[H_3B_4^-]$ und $[H_2B_4^{--}]$ in einigen der gemessenen Borsäurelösungen ist in Tabelle 4 angegeben.

Zur Kontrolle ist auch die aus den gemessenen Leitfähigkeiten berechnete Wasserstoffionenkonzentration $[H_{exp.}]$ berechnet, sowie die aus den Konzentrationen der übrigen Ionen berechnete Wasserstoffionenkonzentration $[H_{calc.}]$. Aus der letzten Reihe der Tabelle 4 erhellt, daß die Übereinstimmung genügend ist.

Zusammenfassung

Nach einem kurzen Durchgang der Literatur über die Selbstkomplexbildung der Borsäure sind die Ergebnisse einiger unter besonders sorgfältigen Vorsichtsmaßnahmen ausgeführten Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit wäßriger Borsäurelösungen im Konzentrationsbereich 0,0279—0,602 g-mol/Liter mitgeteilt.

Im Gegensatz zum Verfahren in allen bisherigen Arbeiten ist die Leitfähigkeit nicht für die Eigenleitfähigkeit des Wassers korrigiert, da diese für das angewendete Wasser außerordentlich klein war ($1 \cdot 10^{-7}$ rez. $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$). Zum Vergleich sind einige Meßergebnisse aus der Literatur angeführt.

Die gefundenen Leitfähigkeiten wurden zur Berechnung der Wasserstoffionenkonzentrationen der Lösungen und dadurch zur Berechnung der Menge der Polyborationen benutzt. Die Berechnungen zeigen,

daß die undissoziierten Polyborsäuren nur in geringen Mengen in der Lösung vorhanden sind, sowie

daß die Komplexbildung bei Konzentrationen unter 0,1 molar sehr gering ist,

und machen es wahrscheinlich,

daß als Komplexionen hauptsächlich monovalente Tetraborationen und in kleinerer Menge divalente Tetraborationen vorhanden sind.

Zur Kontrolle wurde die Wasserstoffionenkonzentration aus den Borationenkonzentrationen berechnet, wodurch genügende Übereinstimmung mit der aus der Leitfähigkeit gefundenen Wasserstoffionenkonzentration gefunden wurde.

Durch Anwendung des durch noch nicht veröffentlichte Messungen von p_H in Dinatrium-Tetraboratlösungen bestimmten Wertes $6,31 \cdot 10^{-10}$ für die Dissoziationskonstante der Monoborsäure und Annahme

eines ähnlichen Stärkeverhältnisses zwischen erster und zweiter Dissoziationskonstante der Tetraborsäure, wie für Glutarsäure (12 : 1), wurden folgende Werte gefunden:

erste Diss.konst. tetramerer Borsäure	$K_4' = 18 \cdot 10^{-5}$
zweite „ „ „ „	$K_4'' = 15 \cdot 10^{-6}$
Polymerisationskonst. „ „	$P_4 = \text{etwa } 3 \cdot 10^{-4}$

Es ist mir schließlich eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. phil. NIELS BJERRUM meinen herzlichen Dank für seine Gastfreiheit und Anleitungen auszusprechen.

Kopenhagen, den kongelige Landbohøjskoles kemiske Laboratorium (chem. Laboratorium der kgl. landwirtschaftlichen Hochschule).

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Februar 1938.